

MONATSHEFTE

Chemical Lib

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXV. BAND. V. HEFT.

MAI 1914.

(AUSGEGEBEN AM 12. JUNI 1914.)

(MIT 1 TAFEL UND 19 TEXTFIGUREN.)

GEN. LIBRARY
JUL 21 1914

WIEN, 1914.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
Meyer H. und Steiner K., Über die Mellithsäure. (Mit 1 Textfigur) . . .	475
Fischl S., Über das Oktomethyltetramino- β -benzpinakolin und dessen umgekehrte Pinakolinumlagerung	519
Drechsler K., Über eine bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf <i>o</i> -Nitrobenzylchlorid und Benzol entstehende Base $C_{13}H_9NO$. . .	533
Kremann R. und Kropsch R., Zur Kenntnis der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre. III. Mitteilung: Das ternäre System: Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure. (Mit 17 Textfiguren) . .	561
— Lorber J. und Maas R., Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. III. Mitteilung: Versuche zur Herstellung von Zirkon-, Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur)	581

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Skrabal A. und Buchta F.,** Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite. VII. Die Wärmetönungen der Jodlaugenreaktionen.
- Kremann R. und Lorber J.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. IV. Mitteilung: Über Versuche zur Abscheidung von Eisen-Magnesiumlegierungen aus wässerigen Lösungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.)
- **und Maas R.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. V. Mitteilung: Die bei höherer Temperatur aus Sulfatbädern abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen. (Mit 1 Tafel und 4 Textfiguren.)
- **und Kropsch R.,** Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. IV. Mitteilung: Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure. (Mit 12 Textfiguren.)
- **und Kropsch R.,** Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. V. Mitteilung: Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure. (Mit 16 Textfiguren.)
- **und Rodemund H.,** Über einige doppelte Umsetzungen des als Nebenprodukt des Le Blanc'schen Sodaverfahrens abfallenden Calciumthiosulfates vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der Phasenlehre. (Mit 4 Textfiguren.)
- Georgievics G., v. und Dietl A.,** Studien über Absorption in Lösungen. VII. Abhandlung: Zur Kenntnis der Kinetik der Sorption. (Mit 5 Textfiguren.)
- Dietl A.,** Über die Sorption einiger Säuren und Nichtelektrolyte durch Wolle.
- Meyer H. und Ritter W.,** Über die Sulfonierung der Pyridinbasen.

Über die Mellithsäure

von

Hans Meyer und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1913.)

Wie der eine von uns bereits mitgeteilt hat,¹ haben wir in der Coniferenholzkohle ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Darstellung der bisher nur sehr schwer zugänglichen Benzolhexacarbonsäure aufgefunden und waren dadurch in die Lage versetzt, diese interessante Substanz einem genaueren Studium zu unterwerfen, als dies unseren Vorgängern, die fast ausschließlich auf die Verarbeitung des kostbaren, natürlich vorkommenden Honigsteins angewiesen waren, möglich gewesen ist.

Im Folgenden wird, nebst einigen historischen Daten, zunächst eine erprobte Vorschrift für die Mellithsäuredarstellung mitgeteilt, dann werden die wichtigsten Derivate derselben, die aus dem mellithsauren Ammonium beim Erhitzen resultieren, soweit sie noch das Zwölfkohlenstoffskelett besitzen, ferner die Anhydride der Säure, vor allem das neue Kohlenoxyd $C_{12}O_9$, und die aus diesen Anhydriden erhältlichen Ester behandelt.

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 35, 163 (1914). Siehe ferner Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 46, 813 (1913). Hans Meyer, Ch. Ztg., 37, 1191 (1913).

Mit weiteren Derivaten der Mellithsäure und speziell mit der sogenannten Euchronreaktion wird sich eine folgende Mitteilung beschäftigen.

Zur Geschichte des Honigsteins und der Mellithsäure.

Um das Jahr 1789 wurde zu Artern in Thüringen auf Braunkohlen ein neues Mineral gefunden, das von Abraham Gottlob Werner¹ als neue Spezies erkannt und wegen seiner honiggelben Farbe Honigstein genannt wurde.

Im selben Jahre registriert Karsten² das Fossil als »Weneri Mellites, coloris inter melleum et hyacinthinum intermedii«. Er wird in die Klasse III, Phlogista, neben succinum gestellt, als »crystallorum forma conspicuus«.

1790 erwähnt Suckow³ den Honigstein als Bitumen melliatides; in der 1793 erschienenen 13. Ausgabe von Linné's Systema Naturae per regna tria naturae, die Gmelin besorgt hat,⁴ wird der Honigstein ebenfalls als Mellites angeführt.

1794 gibt Widenmann⁵ die Namen Honigstein und Bitumen mellites, 1796 Emmerling⁶ Bitumen melliadites. Im gleichen Jahre bezeichnet Kirwan⁷ den Honigstein als Mellilite.

Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, daß der Name Mellit, respektive französisch Mellite, nicht von Haüy⁸ erfunden wurde, wie Kobell⁹ meint: Spricht doch auch Vauquelin¹⁰ im Jahre 1800 von der Pierre de miel ou mellite und dem acide de la mellite.

¹ Bergmännisches Journal, 2, 380, 395 (1789).

² Museum Leskianum, 2, 1, 335.

³ Anfangsgründe der Mineralogie, Leipzig 1790, p. 447.

⁴ Tomus III, 282.

⁵ Handbuch der Mineralogie, Leipzig 1794, 639.

⁶ Lehrbuch der Mineralogie, Gießen 1796, II, 82.

⁷ Elements of mineralogy, 2. Aufl., London 1796, II, 68.

⁸ Traité de mineralogie, Paris 1801, tome III, 335. Haüy spricht von »le« mellite, während Vauquelin »la« mellite sagt.

⁹ Kobell, Geschichte der Mineralogie, München 1864, 684.

¹⁰ Ann. de chim., 36, 203 (1800).

Es sei nebenbei erwähnt, daß ungefähr gleichzeitig¹ ein weiteres Mineral, der Akermanit, ein Magnesium-Eisen-Ton-erdesilikat, wegen seiner honiggelben Farbe den Namen Melilite erhalten hat.

Betreffs der Natur des Honigsteins waren von Anfang an zwei verschiedene Meinungen geäußert worden.

v. Born betrachtet² den »Pierre de miel« als »Succin transparent en cristaux octaedres«; Leibmedikus Brückmann³ dagegen äußert 1792: »Der sogenannte Honigstein oder eigentlich die gelben Gipskrystallen« und ähnlich erklärt 1794 J. G. Lenz:⁴ »Der Honigstein ist übrigens nichts anderes als ein durch Bergöl gefärbter Selenit.« Er stellt ihn dementsprechend zum »Kalchgeschlecht«.

Emmerling⁵ schreibt 2 Jahre später: »Einige Mineralogen halten (dieses Fossil) für krystallisierten Bernstein, andere behaupten, es sei ein durch Erdöl gefärbter Gips. Da der Honigstein durch Reiben nicht elektrisch wird, auch im Feuer und gegen die Vitriolsäure sich ganz anders als der Bernstein verhält, so widerlegt sich die erstere Meinung von selbst. In wie fern aber letztere gegründet sey, wird eine bald zu hoffende genaue chemische Untersuchung entscheiden, die wir bis jetzt noch vermissen.«

Diese chemische Untersuchung fand bereits im folgenden Jahre, gleichzeitig und unabhängig durch den Bergrat Abich⁶ in Schöningen und den Freiburger Professor Lampadius⁷ statt. Letztere Analyse ergab ursprünglich 86·4% Kohlenstoff, 3·5% Erdöl, 2% Kieselerde und 3% Krystallwasser; daneben

¹ Dieser Melilit (Mellilite; Dana, System of Mineralogy, 6. Aufl., London [1892], 994) wurde 1790 von Fleuron de Bellevue entdeckt, 1796 von Delameth, Théorie de la Terre, 2. Aufl., Paris, 2, 273, beschrieben. Siehe Fl. de Bellevue, Journ. Phys., 51, 456 (1800).

² Catalogue méthodique et raisonné de la collection des fossiles de Mlle. Eleonore de Raab. Wien, II, 90 (1790).

³ Crell's Ann., II, 53 (1792).

⁴ Versuch einer vollständigen Anleitung zur Kenntniss der Minerale. Leipzig, I, 446 (1794).

⁵ Lehrbuch der Mineralogie. Gießen, II, 82 (1796).

⁶ Crell's Ann., II, 3 (1797).

⁷ Sammlung prakt. chemischer Abhandlungen, II, 137 (1797).

Spuren von Eisen. Spätere Versuche, über die Haüy¹ berichtet, sprechen von 80 bis 90% Kohlenstoff, 3% Krystallwasser, 3.5% Tonerde, 2% Kieselsäure und etwas Eisen. Dieser Befund erregte, namentlich wegen des unwahrscheinlich hohen Kohlenstoffgehaltes, bereits bei den Zeitgenossen zweifelndes Erstaunen² und führte Coquebert³ dazu, das Mineral für eine Modifikation des Kohlenstoffes zu halten: »... que le principe constituant et caractéristique de ce minéral étoit le carbone, comme dans le diamant, mais modifié par quelque circonstance particulière.«

War sonach die Analyse von Lampadius unrichtig und irreführend, so bot dagegen die Untersuchung Abich's, die mit einer für die damalige Zeit erstaunlichen Geschicklichkeit und Genauigkeit ausgeführt ist, nicht nur eine sichere Handhabe, die bis dahin geltenden Anschauungen über die Natur des Melliths als falsch zu erkennen, sondern kam auch der Wahrheit sehr nahe, viel näher als viele später ausgeführte Untersuchungen.

Nach Abich's Versuchen besteht der Honigstein aus

40	Teilen Kohlensäure,
28	» Krystallisationswasser,
16	» kohlensaurer Alaunerde,
5	» benzoesaurer Alaunerde,
5 1/2	» Benzoesäure,
3	» Eisenkalk,
2 1/2	» harzigem Extraktivstoff.

Abich fand, daß sich die organische Säure durch andauerndes Kochen des Minerals mit Wasser extrahieren läßt; daß bei der trockenen Destillation desselben neben Kohlensäure ein klares, ungefärbtes, nach bitteren Mandeln stark und angenehm riechendes Wasser und außerdem ein Öl von sehr angenehmem, gewürzhaftem Geruch abscheidet, das »ein modificirtes flüchtiges aromatisches Bergöhl oder gar eine Berg-

¹ Traité de Mineralogie, III, 339 (1801).

² Z. B. Scherer, Journ. d. Ch., 3, 469, Anm. (1799). Klaproth, Crell's Ann., I, 7, 1800. Vauquelin, Scherer's Journ. d. Ch., 5, 566, Anm. (1801).

³ Bull. des sciences de la société philomin., 66 (1799).

naphta zu seyn« schien, da eine besondere Säure nicht darin zu entdecken war.

Das heißt also in unsere Sprache übersetzt: Der Honigstein liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure und einen aromatischen Kohlenwasserstoff; das unzersetzte Mineral enthält als Base im wesentlichen Tonerde, an eine Säure gebunden, die die Eigenschaften der Benzoessäure besitzt.

Im Jahre 1799 hielt dann Klaproth in der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin einen Vortrag über die von ihm ausgeführte chemische Untersuchung des Honigsteins (Melilithus), die in Crell's Annalen zum Abdruck gelangte.¹ Klaproth wiederholte zunächst den Abich'schen Versuch der Zerlegung des Honigsteins mit kochendem Wasser, ging aber dann dazu, dem Wasser schwache Basen, wie Ammoniak oder Soda, zuzusetzen und war so imstande, Salze der Honigsteinsäure, darunter das charakteristische Ammoniumsalz, zu isolieren.

Aus seinen Versuchen geht hervor, »daß der Honigstein aus einer natürlichen Verbindung der Alaunerde mit einer Säure bestehe«.

Von dieser Honigsteinsäure, die er *acidum melilithicum* nannte, konnte Klaproth konstatieren, daß sie »mit mehreren Erden und Metallkalken eine Verbindung eingehe; daß ihre Wahlanziehung gegen selbige stärker sey, als die der Essigsäure, den Mineralsäuren hingegen nachstehe.«

Die Honigsteinsäure erwies sich als mit keiner der bekannten Säuren identisch, also auch nicht mit der Benzoesäure.²

Gleichzeitig mit Klaproth beschäftigte sich Vauquelin³ mit der Zerlegung des Honigsteins. Er kritisiert die Arbeiten von Abich und Lampadius; namentlich die letztere, die infolge ihrer hohen Kohlenstoffzahl sehr anfechtbar ist. Ebenso wenig wie seine Vorgänger konnte Vauquelin die Mellith-

¹ 1800, I, 1. Ferner Klaproth, Beiträge, 3, 414 (1799).

² Scherer's Journ. d. Chem., 3, 469 (1799).

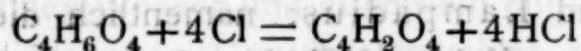
³ Ann. de chim., 36, 203 (1800). Scherer's Journ. d. Chem., 5, 566 (1801).

säure (acide de la mellite) in aschefreiem Zustand erhalten; er diskutiert die Möglichkeit ihrer Identität mit Sauerkleesäure (Oxalsäure), der sie in vielen Stücken gleicht, von der sie aber durch die Schwerlöslichkeit des Aluminiumsalzes unterschieden werden kann. Wöhler¹ schließt sich der Ansicht Klaproth's und Vauquelin's an, daß die Honigsteinsäure eine Art Pflanzensäure sei und daß der gewürzhafte Geruch, der bei der trockenen Destillation des Melliths auftritt, der so ganz verschieden ist von dem brenzlichen Geruch, der bei der Destillation der Pflanzensäuren bemerkt wird, von einer harzartigen Verunreinigung rühre.

Der Honigstein galt daher nach wie vor für einen nahen Verwandten des Bernsteins, obwohl bereits im Jahre 1791 Gillet-Laumont,² später Emmerling³ und Haüy⁴ gezeigt hatten, daß die beiden Substanzen außer der Farbe kaum etwas Gemeinsames haben und dem Mellith vor allem die Fähigkeit, durch Reiben elektrisch zu werden, abgeht.

Die analytischen Untersuchungen, die in der Folge von Liebig und Wöhler,⁵ sowie Pelouze und Liebig⁶ ausgeführt wurden, schienen eben immerhin einen nahen Zusammenhang, wenn auch nicht des Melliths mit dem Bernstein, so doch der Mellithsäure mit der Bernsteinsäure darzutun.

Das gemeinsame Vorkommen der Beiden in den Braunkohlen, die Ähnlichkeit der Säuren in ihrem Verhalten, namentlich in bezug auf die sauren Salze, endlich die mit $C_4H_2O_4$ festgelegte, empirische Formel der Honigsteinsäure, die sie von jener der Bernsteinsäure nur durch den Mindergehalt von vier Wasserstoffen verschieden erscheinen ließ, veranlaßten denn auch Liebig und Wöhler zu dem natürlich vergeblichen Versuche, mittels Chlor nach der Gleichung:



¹ Pogg., 7, 325 (1826).

² Journ. de phys., 370 (1791). Bergm. Journal, 5, 519 (1792).

³ L. c.

⁴ L. c.

⁵ Pogg., 18, 161 (1830).

⁶ Ann., 19, 252 (1836).

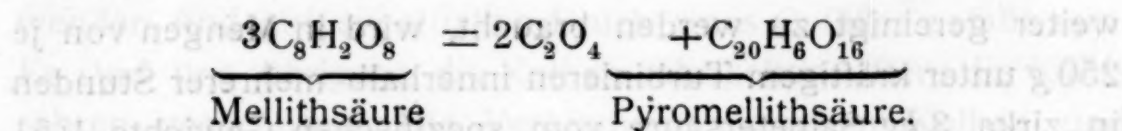
und durch Erhitzen der Bernsteinsäure mit Alkali eine Umwandlung der einen in die andere Säure zu erzielen.

Auch Hünefeld,¹ der aus Bernstein Mellithsäure isoliert zu haben glaubte, stellte es als wahrscheinlich hin, daß der Mellith im Schoße der Erde aus Bernstein entstanden sei, und hoffte, durch weitere Versuche dahin zu gelangen, die beiden Säuren nach Belieben ineinander überzuführen.

Im Jahre 1841 hat dann Wöhler² die reine, aschefreie Säure selbst darstellen gelehrt und diese, sowie die Derivate ihres Ammoniumsalzes, die beim Erhitzen entstehen, näher untersucht.³ Auf diese Versuche sowie die von Schwarz⁴ wird noch weiter unten näher eingegangen.

Erdmann und Marchand⁵ haben dann weitere Versuche mitgeteilt, durch Darstellung und Analyse zahlreicher Salze der Mellithsäure ihre empirische Formel sicherzustellen, und Erdmann⁶ hat kurze Zeit darauf die Pyromellithsäure entdeckt, deren richtige Formel Gerhardt⁷ aufstellte, ohne indes den richtigen Zusammenhang zwischen den beiden Substanzen zu erkennen.

Gerhardt schreibt darüber: »Die Formel $C_{20}H_6O_{16}$ ⁸ stimmt am besten mit den analytischen Resultaten überein; sie erklärt gleichfalls die Bildung der Pyromellithsäure, denn



¹ Schweiger's Journal f. Ch., 49, 215 (1827).

² Ann., 37, 263 (1841).

³ Wenn Wöhler bei dieser Gelegenheit schreibt: »Ich habe es für angemessen gehalten, ... für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passenderen Namen Mellithsäure (zusammengezogen aus μέλι und λίθος) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird«, so wird man auf Grund der weiter oben gegebenen Literaturnachweise diese Namensgebung wohl kaum für neu erklären können.

⁴ Ann., 68, 327 (1848).

⁵ J. pr. (1), 43, 129 (1848).

⁶ J. pr. (1), 52, 432 (1851).

⁷ Lehrbuch der organischen Chemie, III, 942 (1855).

⁸ C = 6, O = 8.

Nach dieser Formel wäre die Pyromellithsäure vierbasisch, was bis jetzt beispiellos ist in der organischen Chemie.«

Die wahre Natur der Mellithsäure hat bekanntlich erst Baeyer¹ in seiner klassischen Arbeit aus dem Jahre 1870 ergründet.

Synthetisch wurde die Säure zuerst von Friedel und Crafts² aus Hexamethylbenzol und kürzlich wieder von Mannich³ durch Oxydation des Triphenylens erhalten.

Auch der Mellith wurde von Friedel und Crafts⁴ auf künstlichem Wege und krystallisiert erhalten.

Außerordentlich interessant ist die zuerst von Schulz⁵ und später von vielen anderen Forschern gemachte Beobachtung, daß Mellithsäure bei der Oxydation verschiedener Kohlenarten gebildet wird. Über diese Arbeiten ist in der vorhergehenden Mitteilung gesprochen worden.

Es sei hier nur das praktisch ergiebigste Verfahren zur

Darstellung der Mellithsäure

mitgeteilt, das wir auf Grund der Erfahrungen, die wir beim Nacharbeiten der älteren Angaben⁶ und bei weiteren Versuchen erprobt haben, mitgeteilt.

Fein gepulverte, trockene Fichtenholzkohle, die aber nicht weiter gereinigt zu werden braucht, wird in Mengen von je 250 g unter kräftigem Turbinieren innerhalb mehrerer Stunden in zirka 3 kg Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.51 (98%) eingerührt. Wenn man nicht von Anfang an ordentlich rührt, kann dabei die Kohle unter Feuererscheinung an der Oberfläche der Flüssigkeit verbrennen.

Die Salpetersäure erwärmt sich bis auf 80° und große Mengen von Stickoxyden entweichen.

¹ Ann. Suppl., 7, 1 (1870).

² Ann. Chim. (6), 1, 470 (1884).

³ Berl. Ber., 40, 153, 159 (1907).

⁴ Bull. Soc. Min., 3, 189 (1880). Friedel und Balsohn, ib., 4, 26 (1881).

⁵ Berl. Ber., 4, 802, 806 (1871).

⁶ Namentlich auch des D. R. P. 214252.

Das Rühren wird noch einige Zeit fortgesetzt und dann langsam auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt, wobei abermals Massen von Stickoxyden entweichen und die Kohle allmählich in Lösung geht.

Nach zirka 24stündigem Erwärmen ist eine tief dunkelbraune Flüssigkeit entstanden. Man fügt nunmehr 0.2 bis 0.5% des Gewichtes der Kohle an Vanadinsäure zu und destilliert die Flüssigkeit auf die Hälfte ab, um wieder mit Salpetersäure 1.51 aufzufüllen, da sonst, mit der bereits merklich verdünnten Säure, die weitere Oxydation zu langsam erfolgt.

Es wird jetzt am Rückflußkühler andauernd weiter erhitzt, bis die Farbe der Lösung hellgelb geworden ist und ein Teil der in der konzentrierten Salpetersäure schwer löslichen Mellithsäure auszukrystallisieren beginnt.

Dieses Endstadium der Oxydation wird nach viertägigem Kochen erreicht. Man kann also, wenn man vier Kolben gleichzeitig erhitzt, in einer Woche bequem 1 kg Kohle oxydieren.

Ohne Anwendung des Katalysators dauert die Operation um etwa ein Drittel länger, wenn man die Salpetersäure nicht auf ihrer ursprünglichen Stärke (1.48 bis 1.51) erhält, doppelt bis dreimal so lange.

Das andauernde Kochen beansprucht die Kochkolben und Kühlröhren sehr stark; man muß daher resistentes Glas verwenden und auf eventuellen Bruch eines Gefäßes gefaßt sein. Es sind uns übrigens die Kolben sehr selten, öfters die Kühlröhren gesprungen. Die Verbindung zwischen Kolben und Kühlrohr erfolgt, besser als durch Einschleifen, das die Zerbrechlichkeit der Gefäße sehr erhöht, durch mit Salpetersäure vorbehandeltes und mit derselben befeuchtetes Asbestpapier. Die weitere Verarbeitung geschieht folgendermaßen.

Es werden zunächst zwei Drittel der Salpetersäure abdestilliert. Nach dem Erkalten fällt fast alle Mellithsäure in krystallinischer Form aus, natürlich durch Nebenprodukte verunreinigt, deren Hauptmenge aber in der Mutterlauge zurückbleibt. Nun wird durch ein säurefestes Filter (Schulerstein¹)

¹ Diese von W. Schuler, Isny, Württemberg, in den Handel gebrachten ausgezeichneten Filtersteine benutzen wir seit längerer Zeit zum Absaugen und Filtrieren von konzentrierten Säuren und Alkalien. Man setzt den Stein in einen

filtriert und dann im Ölbad bei 160° , am besten unter Anwendung von Vakuum, getrocknet. Die erhaltene, rohe Mellithsäure ist gelb gefärbt und hygroskopisch, beides ist natürlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, außerdem noch etwas salpetersäurehaltig.

Sie wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die rotbraun gefärbte Lösung filtriert. Am Filter bleibt eine geringe Menge einer schwarzen Substanz, die fest an den Papierfasern haftet und nach dieser Eigenschaft mit dem von Bartoli und Papasogli¹ beschriebenen Mellogen identisch sein dürfte. Die wässrige Lösung wird mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert, wobei die Flüssigkeit sich dunkel färbt. Schon in der Hitze beginnt das mellithsaure Ammonium in schönen Nadeln zu krystallisieren und alsbald ist der ganze Gefäßinhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallisation erfolgt mit solcher Gewalt, daß Glasgefäße meist zersprengt werden. Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Stehen noch reichliche Mengen ab, besonders, wenn man sie mit Alkohol versetzt und das Wasser teilweise über Kalk unter einer Glasglocke verdunsten läßt. Wenn nichts mehr auskrystallisiert, werden die Mutterlaugen fraktioniert mit Baryt gefällt.

Aus diesen Bariumsalzen können noch weitere Mengen Ammoniumsalz erhalten werden.

Das Ammoniumsalz wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Ammoniak von der anhaftenden, braunen Mutterlauge befreit und dann in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben wurden bereits von Wyruboff² gemessen. Eine im hiesigen mineralogischen Institute von Herrn Thoma ausgeführte Untersuchung ergab etwas abweichende Resultate (vgl. die nachstehende Zeichnung).

geeigneten Trichter und dichtet mit Asbest oder, meist vorteilhafter, mit Bleiwohle.

¹ Gaz. 11, 468 (1881), Gaz. 12, 113 (1882).

² Bull. (3), 11, 121 (1894).

Krystallsystem: rhombisch.

Achsenverhältnis $a : b : c = 1.5443 : 1 : 0.5545$.

Beobachtete Flächen: $a = 100$

$c = 001$

$m = 110$

$d = 101$.

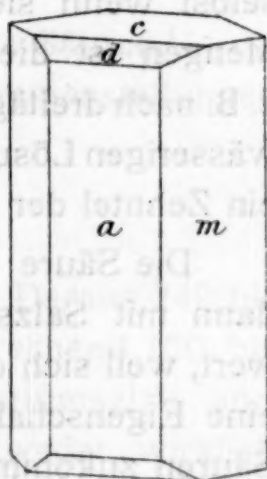
Gemessene Winkel: $100 : 110 = 57^\circ 5'$

$110 : \bar{1}10 = 65^\circ 50'$

$001 : 101 = 19^\circ 45'$.

Unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis.

Die Doppelbrechung ist stark, der optische Charakter negativ. Die erste Bisectrix tritt auf c aus, der Achsenwinkel ist klein.



Neben dieser Form erhält man häufig noch eine andere, die aus kleinen Nadelchen besteht.

Das Salz enthält 9 Moleküle Krystallwasser, die es im Vakuum über Schwefelsäure abgibt.

Um aus dem Ammoniumsalz die freie Säure darzustellen, können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Es ist ziemlich schwer, eine völlig ammoniakfreie Säure zu erhalten. Wöhler¹ empfiehlt zu diesem Zwecke, das Bleisalz herzustellen und mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und diese Operation einige Male zu wiederholen. Erdmann und Marchand² zersetzen das Bariumsalz mit Schwefelsäure. Besser ist es, nach Schwarz³ durch tropfenweises Zusetzen der Ammoniumsalzlösung zu überschüssigem Silbernitrat das Silbersalz herzustellen, dieses mit Salzsäure zu zersetzen und die gebildete freie Säure durch Trocknen bei 100° von der hartnäckig anhaftenden Salzsäure zu befreien. Die so erhaltene Säure ist aber noch nicht ammoniakfrei. Baeyer⁴ stellte sich darum die zur Analyse erforderliche Menge durch Ausäthern einer mit Schwefelsäure angesäuerten, wässerigen Lösung her

¹ Ann., 37, 264 (1841).

² Ann., 68, 327 (1848).

³ Ann., 66, 47 (1848); vgl. Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. 2, 40, 141 (1889).

⁴ Ann. Suppl., 7, 16 (1870).

und empfiehlt diese Methode für alle vielbasischen Säuren, selbst wenn sie in Äther schwer löslich sind. Für größere Mengen ist diese Methode natürlich nicht geeignet. Es war z. B. nach dreitägigem Extrahieren einer ziemlich konzentrierten, wässrigen Lösung mit Äther im Schacherl'schen Apparate kaum ein Zehntel der Säure in den Äther übergegangen.

Die Säure in den Neutralester überzuführen und diesen dann mit Salzsäure zu zersetzen, ist auch nicht empfehlenswert, weil sich dieser nur schwer verseifen läßt. Es ist dies ja eine Eigenschaft, die allen Estern relativ schwer veresterbarer Säuren zukommt.

Am empfehlenswertesten ist es, die Säure durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·3 bis 1·4, in der sie ziemlich schwer löslich ist, zu reinigen und im Vakuum bei 160° zu trocknen. Man erhält sie dann in schönen Nadeln, die, im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, den von Michael¹ angegebenen Schmelzpunkt 288° zeigen, sich aber schon unter dieser Temperatur dunkler färben. Eine weitere, sehr gute Reinigungsmethode beruht, wie wir gleich an dieser Stelle erwähnen möchten, auf der Überführung in das Anhydrid. In beiden Fällen erhält man die Säure frei von Ammoniumsalz. Die Reinheit der Säure wurde durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein geprüft, z. B.:

0·2166 g verbrauchten 37·8 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet 38·0 cm³.

0·2520 g verbrauchten 43·9 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet 44·2 cm³.

Nach Astruc² verhält sich Mellithsäure gegen Methylorange als dreibasische Säure; wir können dies bestätigen. Natürlich ist der Farbumschlag nicht scharf.

0·2249 g verbrauchten zirka 19·9 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet für eine dreibasische Säure 19·7 cm³.

Pyromellithsäure verhält sich, wie gleich hier erwähnt sei, wie eine zweibasische Säure gegen Methylorange.

¹ Berl. Ber., 28, 1631 (1895).

² C. r., 130, 1564 (1900).

0.2183 g (krystallwasserhaltig) verbrauchten $15.1 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10} \text{ NaOH}$, berechnet für eine zweibasische Säure 15.2 cm^3 .

Beide sind natürlich verhältnismäßig starke Säuren.¹

Die Ausbeuten sind aus folgenden Zusammenstellungen zu ersehen:

1. Fichtenholzkohle.

Aus je 1 kg Kohle: 480 g Rohmellithsäure. Daraus 240 bis 320 g reines mellithsaures Ammonium, entsprechend 120 bis 160 g freier Säure, und bis 1200 g rohe Bariumsalze, entsprechend zirka 280 g Mellithsäure, die entweder wirklich isoliert oder auf Pyromellithsäure verarbeitet wurde, von der dann im Mittel 120 g erhalten wurden.

2. Buchenholzkohle.

Aus je 1 kg Kohle: 400 g rohe Säure, die aber wesentlich weniger hochprozentig war als jene aus Coniferenholz. Es wurden nämlich nur 80 g Ammoniumsalz, entsprechend 40 g Mellithsäure, und bis zu 800 g Bariumsalze, die 120 bis 160 g Mellithsäure, respektive 60 bis 80 g Pyromellithsäure lieferten, erhalten.

Man bekommt also im günstigsten Falle aus Fichtenholzkohle 44%, aus Buchenholzkohle 20%. Durchschnittlich wurden aus der Coniferenkohle 40%, aus der Laubholzkohle 15% Mellithsäure erhalten. Die Ausbeuten aus Zuckerkohle, Lindenkohle, Kokoskohle, Blutkohle waren noch schlechter (bis zu höchstens 10%), jene aus Föhren- und Weißtannenkohle ungefähr gleich gut wie die mit der Fichtenkohle erhaltenen.

Die stickstoffhaltigen Derivate der Mellithsäure.

Beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniums entstehen, wie Wöhler² und Schwarz³ gefunden haben, vorwiegend

¹ Leitfähigkeitsmessungen: Bethmann, Ph., 5, 398 (1890); stufenweise Dissoziation, Quartaroli, Gaz., 35, I, 470 (1905).

² Ann., 37, 268 (1841).

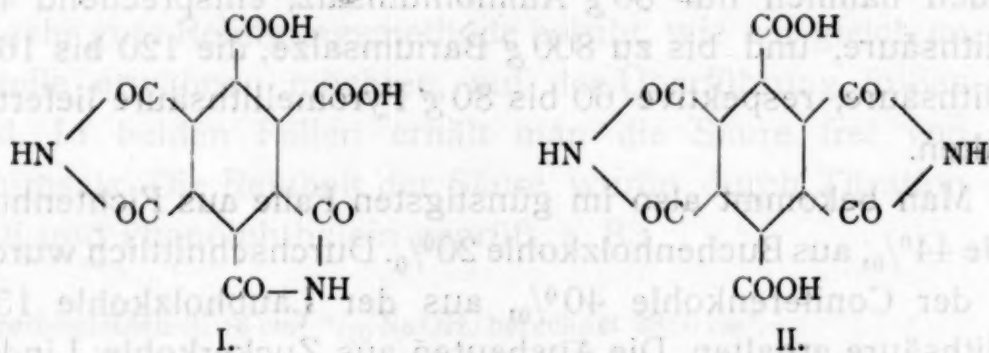
³ Ann., 66, 46 (1848).

zwei Substanzen, die sie Paramid und Euchronsäure genannt haben. Beim weiteren Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Versuche von Wöhler wurden von N. W. Fischer¹ bestätigt, während Laurent² teilweise entgegengesetzte Anschauungen über die Natur der Euchronsäure entwickelt. Baeyer untersuchte diese Produkte nicht näher, gab ihnen aber³ auf Grund der Analysen von Wöhler und Schwarz die folgenden Formeln, die seither in der Literatur zu finden sind:

Paramid $C_{12}H_5O_6N_3 = C_6[(CO)_2NH]_3$, Mellithsäuretriimid und Euchronsäure $C_{12}H_4O_8N_2 = C_6[(CO)_2NH]_2[COOH]_2$, Diimido-dicarbonsäure.

Mathews⁴ will bei der Einwirkung von Nitrilen auf Mellithsäure diese Körper erhalten haben und gibt sogar an, daß es ihm gelungen sei, die beiden isomeren Euchronsäuren herzustellen und zu identifizieren, nämlich eine *o*-Euchronsäure I und eine *p*-Euchronsäure II.



Die *o*-Euchronsäure soll mit der Wöhler'schen Euchronsäure identisch sein.

Wir haben die Angaben der genannten Forscher nachgeprüft und sind zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

Als Ausgangsmaterial diente vollkommen reines, analysiertes, mellithsaures Ammonium. Es wurde nach den Angaben von Wöhler und Schwarz in feingepulvertem Zustande unter

¹ J. pr. (1), 51, 113 (1850).

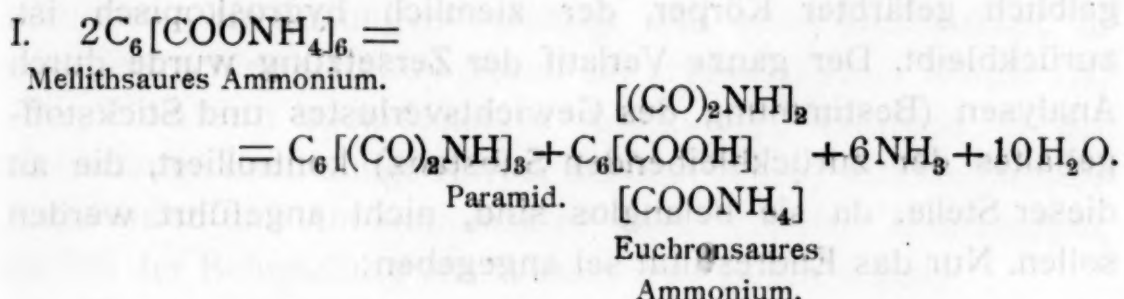
² C. r., 31, 354 (1850). J. pr. (1), 51, 245 (1850).

³ Ann. Suppl., 7, 13 (1870).

⁴ Am. Soc., 20, 663 (1898).

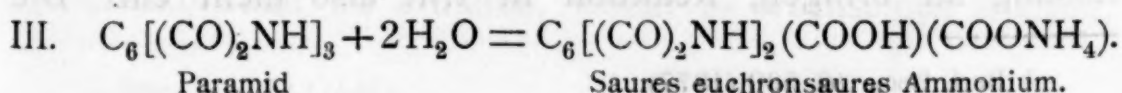
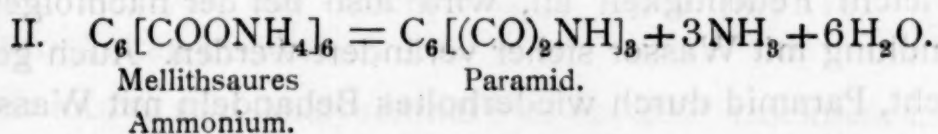
häufigem Umrühren tagelang auf 160° erhitzt. Hierbei gibt es Wasser und Ammoniak ab und geht in ein schwach gelblich gefärbtes Pulver über. Dieses ist nach Wöhler ein Gemenge von Paramid und »saurem euchronsaurem Ammonium«, das durch warmes Wasser, in welchem letzteres löslich ist, getrennt werden kann. Die wässerige Lösung des angeblichen Ammoniumsalzes gab nach dem Ansäuern die Wöhler'sche Euchronsäure.

Waren die Verhältnisse wirklich so einfach, so konnte wohl angenommen werden, daß, unter Berücksichtigung der von Baeyer angenommenen Formeln dieser Körper, die Zersetzung nach der folgenden Gleichung verlaufe, besonders da gefunden wurde, daß die beiden Körper in ungefähr gleichen Mengen gebildet werden.



Diese Reaktion schien nicht ganz wahrscheinlich. Denn warum hätte das »saure euchronsaure Ammonium«, besonders wenn man mit Mathews die Annahme macht, daß bei der Euchronsäure die beiden Carboxyle benachbart sind, schließlich bei höherer Temperatur nicht auch unter Wasserabspaltung in Paramid übergehen sollen?

Viel einfacher hätte sich die Reaktion durch die Annahme erklären lassen, daß sich aus dem mellithsauren Ammonium, wenn man nur für genügend langes Erhitzen und hohe Temperatur sorgt, einfach Paramid bildet (II) und dieses bei der nachfolgenden Behandlung unter Bildung von »euchronsaurem Ammonium« teilweise in Lösung geht (III).



Natürlich hätte man durch genügend lange Behandlung mit Wasser schließlich alles Paramid in euchronsaures Ammonium überführen können.

Es schien daher von Wichtigkeit, diese Reaktion etwas genauer zu untersuchen, namentlich den Punkt zu bestimmen, wo sie ihr Ende erreicht, d. h. die Abspaltung von Ammoniak und Wasser aufhört, und ein Körper von konstanter Zusammensetzung zurückbleibt. Auch war es immerhin möglich, daß sich irgendwelche Zwischenprodukte bilden, z. B. ein saures Ammoniumsalz, wie es Claus¹ beobachtet haben will.

Es zeigte sich, daß die Reaktion bei 100° beginnt und mit gesteigerter Temperatur immer rascher, ohne Zwischenstufe, verläuft, bis sie bei 200° ihr Ende erreicht, wobei ein schwach gelblich gefärbter Körper, der ziemlich hygroskopisch ist, zurückbleibt. Der ganze Verlauf der Zersetzung wurde durch Analysen (Bestimmung des Gewichtsverlustes und Stickstoffgehaltes der zurückbleibenden Substanz) kontrolliert, die an dieser Stelle, da sie belanglos sind, nicht angeführt werden sollen. Nur das Endresultat sei angegeben:

0.8784 g des analysierten, krystallwasserhaltigen Ammoniumsalzes ergaben bei anhaltendem Erhitzen auf 200° 0.4666 g = 53.18% Gewichtsverlust.

0.3938 g dieses Endproduktes ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 13.84% N.

Der Reaktion I würde ein Gewichtsverlust (berechnet auf krystallwasserhaltiges Ammoniumsalz) von 50% und ein Stickstoffgehalt des Rückstandes (molekulares Gemenge von Paramid und saurem euchronsaurem Ammonium) von 13.9% N und der Gleichung II ein solcher von 53.0%, beziehungsweise 14.7% N (Paramid) entsprechen.

Die Reaktion ist also viel komplizierter, als diesen Gleichungen entspricht. Der entstandene Körper zieht außerdem leicht Feuchtigkeit an, wird also bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser sicher verändert werden. Auch gelingt es nicht, Paramid durch wiederholtes Behandeln mit Wasser in Lösung zu bringen, Reaktion III tritt also nicht ein. Die

¹ Berl. Ber., 10, 560 (1877).

Annahme endlich, daß der entstandene Körper ein hochmolekulares Kondensationsprodukt ist, das beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Paramid zersetzt wird, hat wenig für sich.

Wird das Erhitzen über 200° gesteigert, so tritt bereits weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein; die entstehenden Körper sind, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, Derivate der Pyromellithsäure.

Wie erwähnt, wurde das mellithsaure Ammonium anhaltend auf 200° erhitzt, bis Gewichtskonstanz erzielt war. Das erhaltene, gelblichweiße Pulver wurde nun wiederholt nach der Angabe von Schwarz mit warmem (30 bis 40° C.) Wasser extrahiert, wobei zirka die Hälfte in Lösung ging, während weißes, unlösliches Paramid zurückblieb. Diese Operation wurde einigemal wiederholt, die Lösungen vereinigt und stark konzentriert. In der Kälte schied sich aus diesen ein krystallinischer Körper (A) aus, Wöhler's euchronsaures Ammonium, während in der Mutterlauge noch einige Körper zurückblieben, stickstoffärmere Amidsäuren und Ammoniumsalze verschiedenster Konstitution, die bei der Behandlung mit Wasser entstanden waren.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes (A) mit einer Mineralsäure oder besser, leitet man Chlorwasserstoff ein, so fällt nach kurzer Zeit ein Körper in wohlausgebildeten, diamantglänzenden Krystallen aus, Wöhler's Euchronsäure.

Euchronsäure.

Diese Substanz ist sicher einheitlich und, da sie in ziemlich reinem Zustande erhalten wird und sich aus verdünnten Säuren gut umkrystallisieren läßt, so war zu hoffen, daß ihre Konstitution endgültig festgestellt werden könne.

Es ist dies denn auch bis zu einem gewissen Grade gelungen.

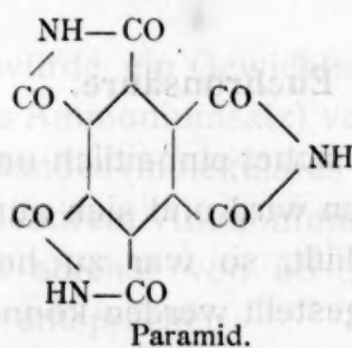
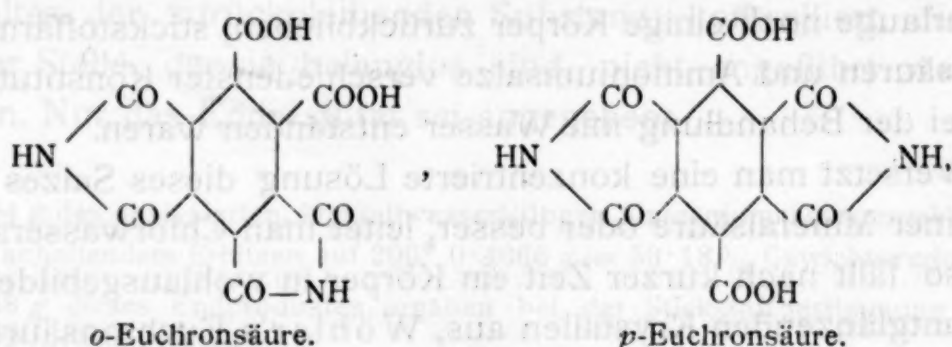
Die Analyse der Euchronsäure hatte Wöhler¹ große Schwierigkeiten bereitet.

Er mußte sein Analysenmaterial bei 200° trocknen, um es gewichtskonstant zu erhalten, wobei es wechselnde Mengen,

¹ Ann. 37, 274 (1841).

im Mittel 10·5%, an Gewicht verlor, die er als 2 Moleküle Krystallwasser in Rechnung brachte. Bei der Stickstoffbestimmung fanden sowohl Wöhler¹ als auch Schwarz² höhere Werte, als der von ihnen aufgestellten, empirischen Formel $C_{12}H_4N_2O_8$ entsprechen würde, und suchten diesen Widerspruch durch die Annahme eines schwer zu beseitigenden Ammoniakgehaltes der Säure zu erklären. Auch die Analysen der Salze lassen sich mit der von Baeyer³ angenommenen Formel nicht in Einklang bringen, daher die im Beilstein⁴ angegebenen, merkwürdigen Zusammensetzungen.

Trotzdem also noch nicht einmal die empirische Zusammensetzung der Säure einwandfrei festgestellt war, glaubte Mathews⁵ sich über die Konstitution äußern zu können. Nimmt man die von Baeyer auf Grund der Analysen von Wöhler und Schwarz aufgestellte Formel der Euchronsäure als richtig an, so sind, wie schon erwähnt, zwei Isomere möglich:



Mathews hält die Wöhler'sche Euchronsäure für die Orthoverbindung, weil es ihm angeblich gelungen ist, sie durch

¹ Ann., 37, 280 (1841).

² Ann., 66, 50 (1848).

³ Ann., Suppl. 7, 14 (1870).

⁴ II, 2106.

⁵ Am. Soc., 20, 663, 666 (1898).

Behandeln mit Nitrilen unter Druck in Paramid überzuführen, und weil Paramid beim Verseifen leicht in Euchronsäure übergeht.

Durch Einwirkung von Acetonitril auf ein hypothetisches *p*-Dinatriumsalz (dessen Isolierung jedoch weder ihm noch uns gelungen ist), will dieser Forscher die *p*-Euchronsäure erhalten haben. Abgesehen davon, daß Mathews fast keine Analysen (außer zwei nicht stimmenden) angibt, dürfte er nach seiner Beschreibung gar keine einheitlichen und reinen Körper vor sich gehabt haben; auch ist er eben von der Annahme ausgegangen, daß diesen Substanzen wirklich eine so einfache Konstitution zukommt.

Es mußte zunächst sichergestellt werden, ob die Säure beim Erhitzen tatsächlich 2 Moleküle Krystallwasser verliert oder ob bei der Temperatur von 200° nicht schon Konstitutionswasser abgegeben wird. Zu diesen Versuchen und den folgenden Analysen wurde eine durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure gereinigte Euchronsäure verwendet. Ein indifferentes, organisches Lösungsmittel gibt es nicht. Leider differierten die Resultate der Wasserbestimmungen meistens; es war auch fast unmöglich, vollkommene Gewichtskonstanz zu erzielen. Im Folgenden sind die Durchschnittswerte der Bestimmungen angegeben.

1. Erhitzt man die lufttrockene Säure auf 200°, bis sie gewichtskonstant geworden ist, so erleidet sie einen Gewichtsverlust, der im Mittel 10% beträgt, also etwas weniger als der von Wöhler angegebene Wert. Durch Trocknen bei 100° läßt sich auch nach mehreren Tagen keine Gewichtskonstanz erzielen.

2. Im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verliert sie wechselnde Mengen Wasser, die jedoch einen Maximalwert von 8% nicht überschreiten. Das entstandene Produkt zeigt jedoch konstante Zusammensetzung. Dieses abgegebene Wasser dürfte wohl Krystallwasser sein; es ist möglich, daß die Euchronsäure an der Luft bereits verwittert, woraus die Unterschiede in den Resultaten von 1 und 2 zu erklären wären.

3. Die im Vakuum getrocknete Säure verliert beim Erhitzen auf 200° noch 3.0 bis 3.1%; dieser Betrag ist ziemlich konstant. Sowohl die im Vakuum getrocknete als auch die auf 200° erhitzte Säure sind sehr hygroskopisch.

Analysen der vakuumtrockenen Säure:

- I. 0.1990 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.3359 g CO_2 und 0.0395 g H_2O .
- II. 0.2609 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4353 g CO_2 und 0.0365 g H_2O .
- III. 0.2572 g gaben nach Dumas 25.1 cm^3 feuchten Stickstoff (15° , 746 mm).
- IV. 0.2630 g verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl $20.5 \text{ cm}^3 \text{ n}_{10} \text{ HCl}$.

In 100 Teilen:

Gefundene Werte	C	H	N
I.	46.0	2.2	—
II.	45.6	1.6	—
III.	—	—	11.2
IV.	—	—	10.9

Die für die bisher angenommenen Formeln berechneten Werte sind die folgenden:

In 100 Teilen:

	für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2$	Gefunden im Mittel
C	47.4	45.8
H	1.3	1.9
N	9.2	11.1

Es zeigen sich also ganz bedeutende Abweichungen von den gefundenen Resultaten. Unter sämtlichen möglichen, stickstoffhaltigen, einkernigen Verbindungen gibt es keine einzige, die der gefundenen Zusammensetzung auch nur annähernd entsprechen würde. Es muß also angenommen werden, daß eine Verkettung zweier Mellithsäurereste eingetreten ist, die entweder anhydridartig ist oder durch eine Imidogruppe erfolgt.

Die gefundenen Resultate der im Vakuum getrockneten Substanz entsprechen einer empirischen Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_5$, für welche sich folgende Resultate berechnen: C = 46.0, H = 1.8, N = 11.2.

Nimmt man nun an, daß diese Substanz beim Erhitzen auf 200° 1 Molekül Wasser verliert, so berechnet sich ein Gewichtsverlust von 2.9% und ein Stickstoffgehalt von 11.4% . Nun wurde beobachtet, daß die Säure beim Erhitzen auf 200° bereits etwas Ammoniak abgibt, was mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt. (Gewichtsverlust 3.0 bis 3.1% ; berechnet 2.9% ; Stickstoffbestimmung in der bei 200° getrockneten Säure:

0.2236 g verbrauchten nach Kjeldahl $17.4\text{ cm}^3\text{ }n/10$ Salzsäure, entsprechend 10.9% Stickstoff, berechnet 11.4%).

Der Gewichtsverlust, den die Substanz im Vakuum-exsikkator erleidet, ist als Krystallwasser anzurechnen. Es berechnen sich für 2 Moleküle Wasser 5.5% , für 3 Moleküle 8.3% . Die gefundenen Werte schwanken innerhalb dieser Grenzen. Für eine Säure mit 2 Molekülen Krystallwasser berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 10.5% , für eine solche mit 3 Molekülen Krystallwasser 10.3% .

0.4286 g verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl $31.1\text{ cm}^3\text{ }n/10$ HCl, entsprechend 10.2% Stickstoff.

Die Säure läßt sich in der Kälte mit Barytwasser titrieren; in der Hitze dagegen nicht, da sie gegen Alkalien sehr empfindlich ist und leicht verseift wird.

I. 0.2628 g verbrauchten $17.2\text{ cm}^3\text{ }n/10$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

II. 0.1714 g verbrauchten $11.1\text{ cm}^3\text{ }n/10$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Berechnet für das Molekül $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_5$: I. 16.9 cm^3 , II. 11.0 cm^3 .

Die Titrationsen ergeben, daß eine vierbasische Säure vorliegt.

Die Substanz muß also vier veresterbare Carboxylgruppen und außerdem eine Anzahl alkylierbarer Imidogruppen besitzen. Durch Behandeln mit Diazomethan konnte man hoffen, ohne energischeren Eingriff in das Gefüge des Moleküls, alle diese Gruppen methylieren zu können.

Die Säure wurde zu diesem Zwecke in Äther suspendiert und mit einer ätherischen Diazomethanlösung längere Zeit

stehen gelassen. Die Entwicklung von Stickstoff zeigte, daß Reaktion eingetreten war. Das Reaktionsprodukt war gelblich und ließ sich nicht umkrystallisieren.

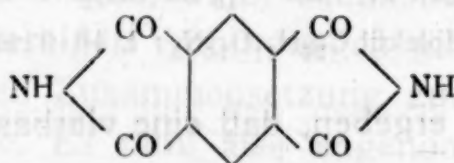
Es wurde einer Methoxyl- mit nachfolgender Methylimidbestimmung unterworfen.

0.1621 g gaben nach Zeisel	0.1923 g AgJ; berechnet als CH ₃	7.50%
0.1621 g gaben nach Herzig und Meyer	0.1578 g AgJ; berechnet als CH ₃	6.20%
	Summe	13.70%

Legt man dieser Analyse die vorhin diskutierte Formel C₂₄H₁₁O₁₆N₅ zugrunde und nimmt man an, daß bei der Behandlung mit Diazomethan 7 Methylene eingetreten sind, so würde sich der gesamte Methylgehalt auf 14.3% Methyl berechnen, was mit der bei der Analyse gefundenen Zahl leidlich gut übereinstimmt, besonders mit Rücksicht auf die bei *n*-methylierten Säureimiden zu erwartenden, niedrigen Zahlenwerte.¹

Wir haben also in der Euchronsäure vier freie Carboxylgruppen und drei —CO—NH—CO—Reste anzunehmen. Sie enthält nach der aus der Titration hervorgehenden Molekulargewichtsbestimmung zwei Mellithsäurekerne. Daß diese Kerne vollkommen intakt sind, geht daraus hervor, daß sich die Euchronsäure durch Verseifen vollständig in Mellithsäure verwandeln läßt.

Beim starken Erhitzen wird die Euchronsäure unter teilweiser Zersetzung in Pyromellithsäureimid



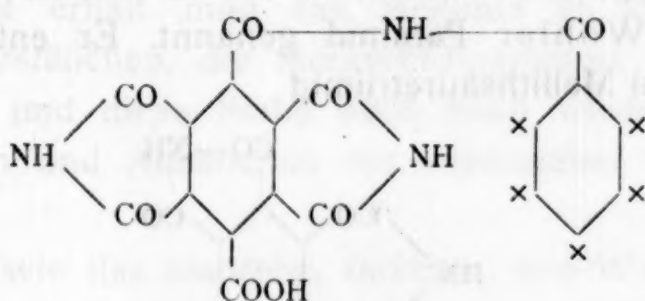
verwandelt.

Natürlich kann man aus diesem Befunde noch nicht mit Sicherheit darauf schließen, daß auch in der Euchronsäure die beiden Imidgruppen des Pyromellithsäureimids sich in gleicher Stellung befinden, denn bei der hohen Temperatur, welche zur

¹ Siehe die Mitteilung »Zur Bestimmung von Methyl am Stickstoff« von Hans Meyer und Karl Steiner.

Abspaltung der paraständigen Carboxyle aus den Mellithsäurederivaten notwendig ist, können sehr leicht Umlagerungen stattfinden. Wir haben aber einen anderen Grund, der uns für das Vorhandensein der beiden Imidgruppen in einem und demselben Kerne, und zwar in Parastellung, mit nahezu voller Sicherheit zu sprechen scheint: das ist die, von uns an vielen Beispielen erprobte Erfahrung, daß nur Substanzen mit dieser Atomgruppierung die sogenannte Euchronreaktion zeigen.

Wenn man das Gesagte zusammenfaßt, so gelangt man für die Euchronsäure zu der folgenden Formel:



in der an den mit Sternchen versehenen Stellen des Moleküls noch drei Carboxyl- und zwei Säureamidgruppen einzusetzen sind.

Was das euchronsaure Ammonium anbelangt, so ist eine verlässliche Formulierung desselben dadurch erschwert, daß es nicht gelingt, die Substanz in deutlich krystalliner Form zu erhalten.

Die Substanz steht jedenfalls der Euchronsäure sehr nahe, da letztere daraus durch einfaches Ansäuern gewonnen werden kann.

Bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verbrauchten 0.3246g bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 38.13 cm³ n/10 Salzsäure.

Wenn man die von Wöhler unter den gleichen Umständen ausgeführte Elementaranalyse gelten läßt, so erhält man Zahlen, die auf ein Ammoniumsalz deuten, das sich von dem normalen um den Mindergehalt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Ammoniak unterscheidet.

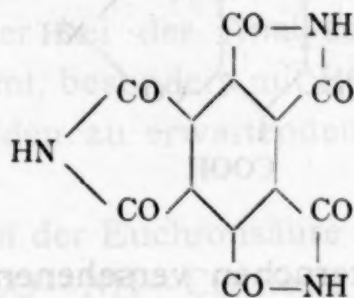
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_{15}N_8$
C	43.6	43.8
H	2.9	2.7
N	16.4	17.0

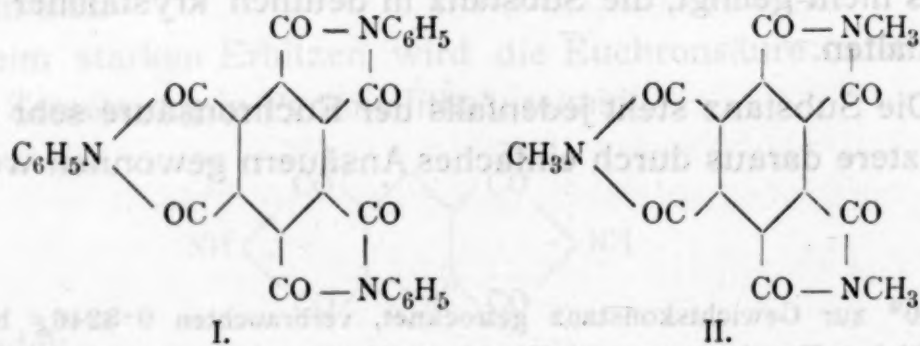
Die von Wöhler für das euchronsaure Ammonium aufgestellte Formel $C_{12}H_7O_8N_3$ würde erfordern: C = 44.9, H = 2.1, N = 13.1.

Paramid.

Der zweite Körper, der beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniums gebildet wird und der in Wasser unlöslich ist, wurde von Wöhler Paramid genannt. Er entspricht nach Baeyer¹ dem Mellithsäuretriimid



und wurde auch von Mathews² durch Behandeln von Mellithsäure mit aliphatischen Nitrilen erhalten. Hötte³ bekam durch Kochen von Mellithsäure mit Anilin ein Triphenylparamid I, während Mumm und Bergell⁴ in neuester Zeit aus



einem Derivat des Triketopyrrolidins durch einfaches Kochen Trimethylparamid II erhielten.

¹ Ann. Suppl., 7, 13 (1870).

² Am. Soc., 20, 663 (1898).

³ J. pr. (2), 32, 238 (1885).

⁴ Berl. Ber., 45, 3154 (1912).

Die Eigenschaften des Paramids sind zum Teile schon von Wöhler beschrieben worden. Ergänzend sei das Folgende mitgeteilt.

Das Paramid, vielleicht besser Mellimid¹ genannt, bildet, wenn es nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt wird, ein weißes, amorphes Pulver. Mit Wasser angerieben, sieht es wie feuchter Ton aus. Es ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln ganz unlöslich; selbst von hochsiedenden Körpern wird es nicht aufgenommen, Chinolin ausgenommen, in welchem es bei 200° zirka 1:2000 löslich ist. Gegen siedendes Chinolin ist es nicht ganz indifferent. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Mellimid in kleinen nadelförmigen Kryställchen, die merkwürdigerweise intensiv gelb gefärbt sind und diese Farbe auch nach wiederholtem Umkrystallisieren und Auskochen mit verdünnten Säuren nicht verlieren.

Ebenso wie das amorphe, farblose, von Wöhler untersuchte Paramid lieferte unser krystallisiertes, gelbes bei der Analyse die erwarteten Zahlenwerte.

I. 0·1813 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3406 g CO₂ und 0·0264 g H₂O.

II. 0·1361 g gaben nach Dumas verbrannt 17·6 cm³ feuchten Stickstoff (17°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	C	H	N
Berechnet für C ₁₂ H ₃ O ₆ N ₃ :	50·5	1·1	14·7
Gefunden I.:	51·2	1·6	—
Gefunden II.:	—	—	14·7

Über die Ursache der Gelbfärbung des Mellimids beim Umkrystallisieren aus dem hochsiedenden Chinolin wird späterhin gesprochen werden.

Chemisch verhalten sich beide Formen — bis auf das weiter unten beschriebene Verhalten gegen Ammoniak — vollkommen gleich.

¹ Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, II, 354 (1913).

In konzentrierter Schwefelsäure sind beide Formen, die weiße und die gelbe, löslich und fallen nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

Das Mellimid zeigt im Vergleiche zu den übrigen Säureimiden, z. B. dem Phthalimid, ein abweichendes Verhalten. So läßt sich der Wasserstoff der Imidogruppe auf direktem Wege nicht substituieren. Es gelingt nicht, z. B. ein Kaliumsalz herzustellen, auch bildet sich keine Amidsäure, sondern es tritt sofort eine Abspaltung von Ammoniak ein, selbst in der Kälte, und als Endprodukt der Verseifung resultiert nach einigen eichronsäureartigen Zwischenstufen schließlich Mellithsäure. Das Silbersalz, das Wöhler¹ hergestellt haben will, leitet sich natürlich von irgend einem Verseifungsprodukt ab, da er Paramid zuvor mit Ammoniak in Lösung brachte. Paramid läßt sich auch mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren, was z. B. beim Phthalimid gelingt.² Ebenso wenig gelingt es, allen Wasserstoff der Imidogruppe durch Methyl zu ersetzen. Es gelingt also die direkte Synthese des Trimethylparamids aus Paramid nicht, wie es Mumm und Bergell³ erwartet hatten. Denn, läßt man z. B. auf Mellimid, das in Äther suspendiert ist, eine ätherische Diazomethanolösung einwirken, so tritt wohl eine geringe Stickstoffentwicklung ein, allein auch nach tagelanger Dauer der Reaktion ist keine vollständige Methylierung erreicht, wie die Analyse des gelb gefärbten, in Chlorbenzol unlöslichen Reaktionsproduktes zeigt.

0.1387 g gaben nach Herzig und Meyer 0.0903 g AgJ; berechnet als CH_3 4.2%, während ein dreifach methyliertes Produkt 13.8% erfordern würde.

Kocht man Paramid tagelang mit Wasser, so geht es vollständig in Lösung unter Bildung saurer Salze der Mellithsäure, die in Wasser leichter löslich sind als das Neutralsalz.

Mellithsäurepentamid.

Im Folgenden wurde die Einwirkung von Ammoniak auf Paramid untersucht.

¹ Ann., 37, 278 (1841).

² Aschan, Berl. Ber., 19, 402 (1886).

³ Berl. Ber., 45, 3151 (1912).

Hierbei ist ein Unterschied zwischen der weißen und der gelben Form zu beobachten. Während die erstere Ammoniak anlagert und in ein Amid übergeht, wird die zweite sofort gelöst und geht unter vollständiger Verseifung schließlich in Mellithsäure über, was wohl nur durch einen Unterschied in der Konstitution zu erklären ist.

Zur Darstellung des Amids übergießt man fein gepulvertes Paramid mit konzentriertem, überschüssigem Ammoniak und läßt es mit diesem längere Zeit unter kräftigem Rühren reagieren. Es geht ein geringer Teil in Lösung (in dieser soll die von Schwarz¹ gefundene sogenannte Paramidsäure enthalten sein, die nicht näher untersucht wurde), während die Hauptmenge in Form eines schwach gelb gefärbten Pulvers zurückbleibt. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man unter Ausschluß von Wasser arbeitet, z. B. das Paramid mit absolut ätherischem Ammoniak reagieren läßt. Das gebildete Amid ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich; in Wasser löst es sich unter partieller Verseifung auf. Längere Zeit dem Licht ausgesetzt, färbt es sich blau, eine Erscheinung, die auch beim Triphenylparamid beobachtet wurde² und möglicherweise mit der sogenannten Euchronreaktion in Verbindung steht. Beim andauernden Liegen im Dunkeln, in geschlossenem Gefäße, entfärbt sich die Verbindung wieder.

Beim Erhitzen spaltet sie schon unterhalb 100° Ammoniak ab und geht in Paramid über.

Die Analyse ergab, daß das Produkt nicht das erwartete Hexaamid der Mellithsäure war, sondern ein Körper, der durch Anlagerung von 2 statt 3 Molekülen Ammoniak an das Paramid entstanden gedacht werden kann, wobei also die eine Imidogruppe intakt bleibt. Tatsächlich gibt der Körper beim Erhitzen 2 Moleküle Ammoniak ab und geht wieder in Paramid über. Er ist unschmelzbar.

Zur Analyse wurde das Amid im Exsikkator über Kali in einer Ammoniakatmosphäre zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹ Ann., 66, 53 (1848).

² Hötte, l. c.

0.1495 g gaben nach Dumas 29.5 cm³ feuchten Stickstoff (20°, 746 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für C₁₂H₉O₆N₅ (= Paramid+2NH₃): N = 21.9.

Gefunden: N = 22.0.

Um die Abspaltung von Ammoniak quantitativ zu messen, wurde die Substanz in einem trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom auf zirka 150° erhitzt und das entweichende Ammoniak in titrierter Salzsäure aufgefangen.

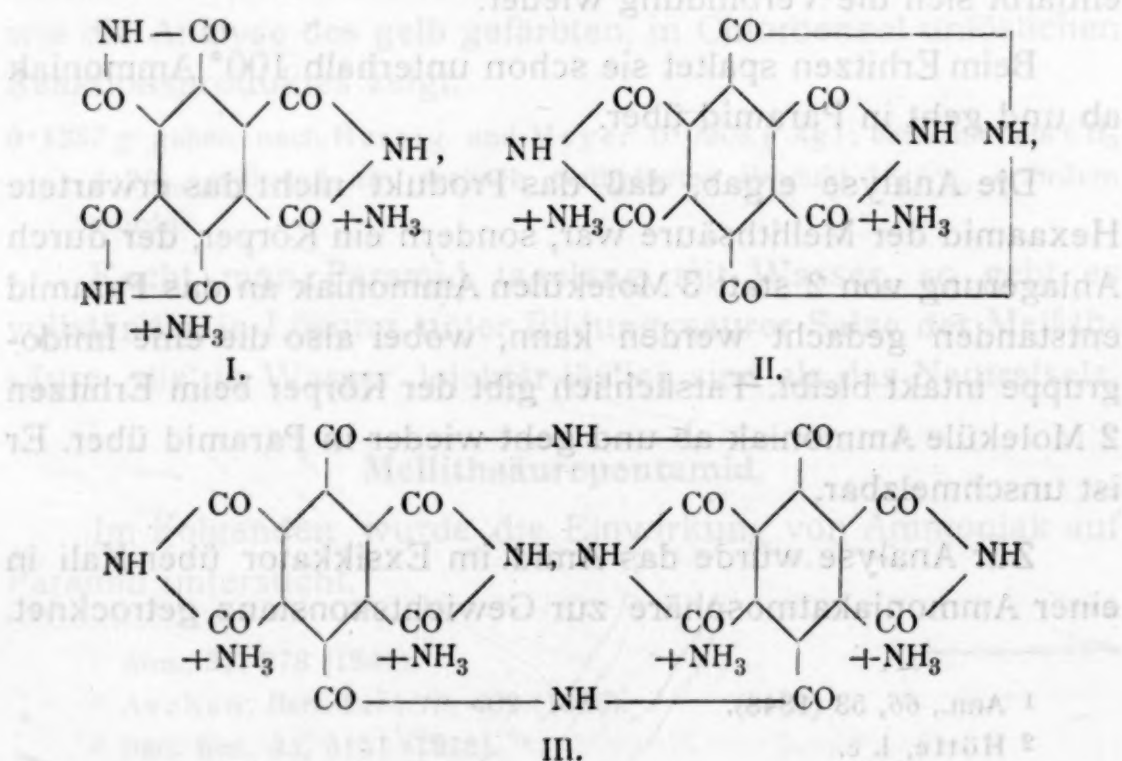
0.3420 g verbrauchten 20.88 cm³ n/10 HCl, entsprechend 0.0355 g NH₃.

Berechnete Menge 0.0340 g NH₃.

Der Rückstand zeigte die Eigenschaften des Paramids und auch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab den berechneten Wert.

0.2947 g verbrauchten 30.7 cm³ n/10 HCl. Gefunden N = 14.6, berechnet N = 14.7.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Paramid und einige andere Eigenschaften lassen die Vermutung aufkommen, daß dem Paramid nicht die eingangs angeführte Konstitution zukommt (I). Denn es ist z. B. unerklärlich, warum nicht schließlich ein drittes Molekül Ammoniak angelagert werden sollte. Dagegen läßt sich die Aufnahme von 2 Molekülen gut mit einer der beiden anderen Formeln erklären (II und III).



»Sterische Behinderung« kann hier wohl nicht in Frage kommen, da ja andere sechsfach substituierte Mellithsäure-derivate, wie die Ester und das Chlorid, bekannt sind.

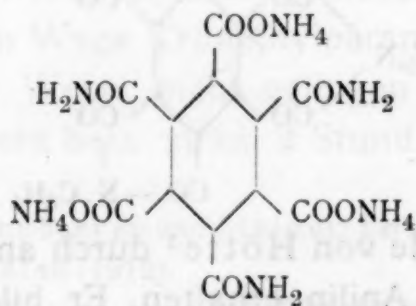
Wir haben uns übrigens — vorläufig allerdings ohne Erfolg — bemüht, von diesen Derivaten zum Mellamid, respektive dem Hexamid der Mellithsäure zu gelangen.

Auch mit dem später zu erwähnenden Trianhydrid haben wir Versuche angestellt, um durch Einwirkung von Ammoniak zum Paramid zu kommen: diese Versuche haben zur Aufindung einer Reihe neuer Substanzen, aber auch nicht zum Paramid geführt.

Erhitzt man das Anhydrid $C_{12}O_9$ in einem trockenen Ammoniakstrom, so tritt je nach der Höhe der Temperatur eine verschiedene Reaktion auf. Übersteigt sie nicht 120° , so wird ein Körper erhalten, der nach der Voraussetzung das Mellithsäuretriimid sein müßte, sich aber vom Paramid durch seine Löslichkeit in Wasser und Alkalien unterscheidet, dagegen die Euchronreaktion zeigt. Steigert man die Temperatur auf 160 bis 180° , so nimmt der Körper eine intensiv gelbe Farbe an, die beim Abkühlen nicht verschwindet.

Erhitzt man endlich im Ammoniakstrom auf zirka 200° , so tritt eine rapide Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein und es resultiert ein intensiv blau gefärbter Körper.

Läßt man dagegen trockenes Ammoniakgas auf feingepulvertes, in trockenem Äther oder Benzol suspendiertes Anhydrid bei Zimmertemperatur einwirken, so tritt einfach eine Anlagerung von 6 Molekülen Ammoniak ein und der resultierende Körper ist als Ammoniumsalz einer Amidsäure aufzufassen. Er ist in Wasser leicht löslich, bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver und besitzt offenbar die durch folgende Formel



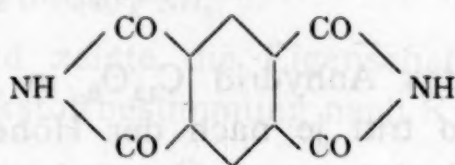
gegebene Konstitution.

0.1228 g gaben nach Dumas 22.8 cm^3 feuchten Stickstoff (16° , 742 mm).

In 100 Teilen:

Gefunden: $N = 21.2$. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_9N_6$: $N = 21.5$.

Gegen die Baeyer'sche Formel des Paramids sprechen auch noch weitere Umstände, so z. B., daß es nicht gelingt, durch Methylierung zum Trimethylparamid, dem sicher die oben erwähnte einfache Konstitution zukommt, zu gelangen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Paramid in alkalischer Lösung die sogenannte Euchronreaktion gibt, die wir, wie schon erwähnt, der Gruppierung



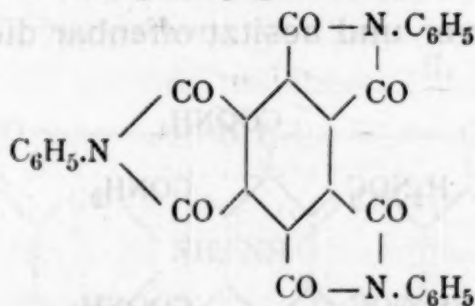
zuschreiben möchten.

Eine Molekulargewichtsbestimmung läßt sich wegen der Unlöslichkeit des Paramids nicht ausführen, daher läßt sich auch keine Entscheidung über die Molekülgröße (II und III) treffen. Wir möchten übrigens nochmals darauf hinweisen, daß bei der Verseifung des Paramids als Zwischenprodukt Euchronsäure entsteht, und an das über diese Säure Gesagte erinnern.

Bei starkem Erhitzen des Paramids entsteht Pyromellithsäureimid in geringer Menge; während ein anscheinend einheitlicher Körper von höherem Stickstoffgehalt (gefunden nach Kjeldahl $N = 15.8\%$) zurückbleibt.

Schließlich seien noch zwei Derivate angeführt, die sich von dem Mellithsäuretriimid konstitutiv ableiten, aus dem Paramid aber nicht direkt erhältlich sind, Triphenylparamid und Trimethylparamid.

Triphenylparamid.



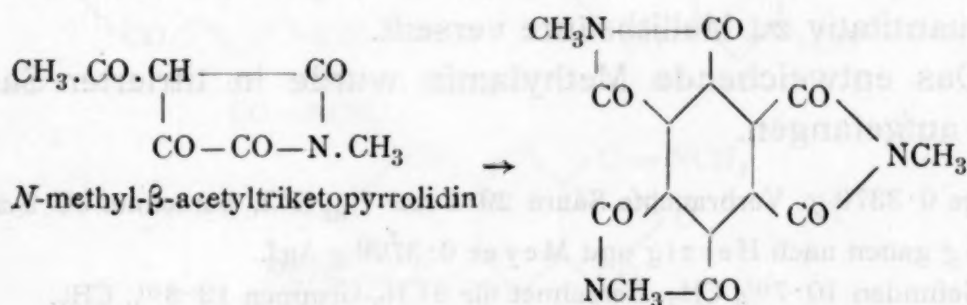
Der Körper wurde von Hötte¹ durch anhaltendes Kochen von Mellithsäure mit Anilin erhalten. Er bildet sich natürlich

¹ J. pr. (2), 32, 238 (1885).

auch, wenn das Trianhydrid mit der berechneten Menge Anilin gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es ist amorph, unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Trimethylparamid.¹

Ein größeres Interesse bietet das »Trimethylparamid«, weil dieser Körper von Mumm und Bergell² aus einem Derivat des Triketopyrrolidins erhalten worden war. Gelang es, diesen Körper synthetisch aus Mellithsäure herzustellen, so war damit die erste Kernsynthese der Mellithsäure bewirkt. Mumm und Bergell konnten dies nicht ausführen, da ihnen keine Mellithsäure zur Verfügung stand.



Es ist uns, wie bereits erwähnt, nicht gelungen, durch direkte Methylierung des Paramids zum Trimethylparamid zu gelangen.

Dagegen geht mellithsaures Methylamin beim Erhitzen in Trimethylparamid über. Diese Methode ist auch zur Herstellung von Methylphthalimid angewendet worden.³

Zu diesem Zwecke wird Mellithsäure mit der berechneten Menge einer 30prozentigen Methylaminlösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei sich das mellithsaure Methylamin, ein in Wasser leicht lösliches Salz, bildet. Hätte wollte auf diesem Wege Trimethylparamid erhalten, was ihm leichtbegreiflicher Weise nicht gelingen konnte. Erhitzt man aber das getrocknete Salz zirka 2 Stunden lang auf 200°, so

¹ Siehe auch Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 45, 3676 (1912).

² Berl. Ber., 45, 3149 (1912).

³ Graebe und Pictet, Ann. 247, 302 (1889). Sachs Berl. Ber., 31, 1228 (1898).

wird ein farbloser, krystallinischer Körper erhalten, der, von Spuren unveränderten Salzes durch Auskochen mit Chlorbenzol oder Nitrobenzol getrennt, bereits reines Trimethylparamid ist.

Der Körper zeigt die von Mumm und Bergell angegebenen Eigenschaften. Als Krystallisierungsmittel eignet sich am besten Chlorbenzol, aus welchem das Trimethylparamid beim Erkalten in hübschen, farblosen Nadelchen erhalten wird.

0.1695 g (bei 160° getrocknet) gaben nach Dumas 18.8 cm³ feuchten Stickstoff (16°, 753 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für C₁₂H₉O₆N₃: N 12.8, gefunden N 12.8.

Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge wird das Produkt fast quantitativ zu Mellithsäure verseift.

Das entweichende Methylamin wurde in titrierter Salzsäure aufgefangen.

Einwage 0.3370 g. Verbraachte Säure 29.6 cm³ n/10 HCl, berechnet 30.9 cm³.

0.2218 g gaben nach Herzig und Meyer 0.3706 g AgJ.

Gefunden 10.7% CH₃. Berechnet für 3 CH₃-Gruppen 13.8% CH₃.

Die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure mußte bei diesem Versuche zwölfmal wiederholt werden.¹

Mumm und Bergell geben an, daß die Substanz bei 400° unzersetzt sublimiere. Dies ist nun nicht der Fall. Steigert man bei der Darstellung aus mellithsaurem Methylamin die Temperatur weit über 200°, so bildet sich unter teilweiser Verkohlung ein gelb gefärbtes, aus Nadelchen bestehendes Sublimat von anscheinend einheitlichem Charakter. Eine Stickstoffbestimmung der aus Chlorbenzol umkrystallisierten Substanz ergab einen zu niedrigen Wert:

0.1267 g gaben nach Dumas 13.8 cm³ feuchten Stickstoff (18°, 748 mm).

Berechnet für Trimethylparamid 12.8%, gefunden 12.4%.

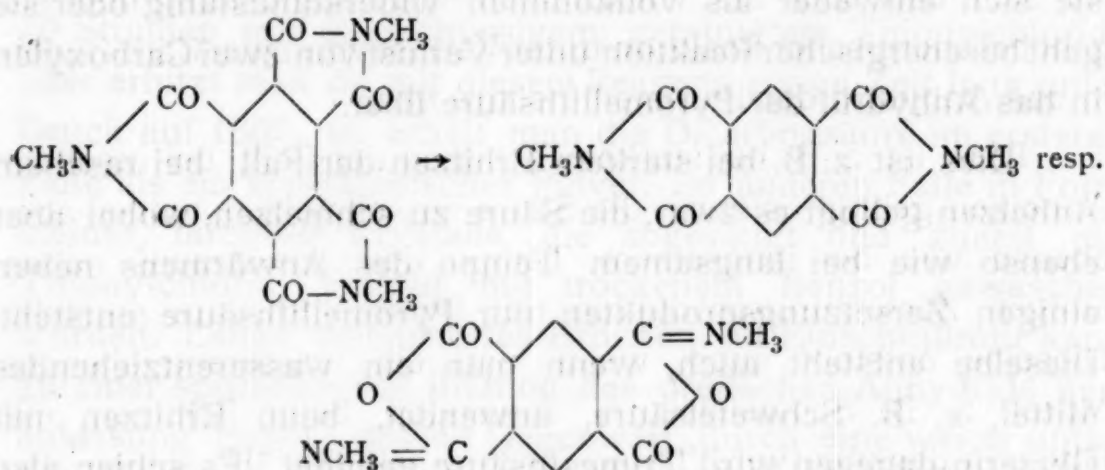
Es gelang aber durch wiederholtes, fraktioniertes Umkrystallisieren, einen schwerst löslichen Anteil zu isolieren, der

¹ Siehe die Mitteilung »Zur Bestimmung von Methyl am Stickstoff«, von Hans Meyer und Steiner. Monatshefte für Chemie, 35, 159 (1914).

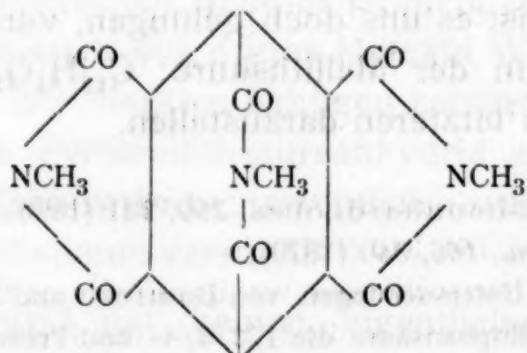
bei 370° (unkorr.) schmolz und bei der Verseifung Pyromellithsäure lieferte.

Bessere Ausbeuten an diesem Körper erhält man, wenn die Sublimation im Vakuum vorgenommen wird, wobei die Temperatur 250° nicht zu übersteigen braucht. Immer aber wird ein Teil des Trimethylparamids verkohlt.

Da nach der Molekulargewichtsbestimmung von Mumm und Bergell das Trimethylparamid die einfache Molekularformel besitzt, muß man annehmen, daß beim Erhitzen Umlagerung nach dem Schema:



stattfindet, falls man es nicht vorzieht, dem Trimethylderivat die Formel



zu erteilen, gegen die nichts und für die manches spricht.

Anhydride der Mellithsäure.¹

Tertiäre Carbonsäuren, die mindestens zwei benachbarte Carboxylgruppen enthalten, gehen bekanntlich leicht in Anhydride

¹ Siehe die vorläufige Mitteilung von Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 45, 3676 (1912).

über. Diese Wasserabspaltung findet schon beim einfachen Erhitzen statt, z. B. bei der Phthalsäure, Hemimellithsäure (1,2,3-Benzencarbonsäure),¹ Trimellithsäure (1, 2, 4-Benzencarbonsäure),² Mellophansäure³ (1,2,3,4-Benzencarbonsäure), Prehnitsäure⁴ (1, 2, 3, 5-Benzencarbonsäure) und Pyromellithsäure,⁵ also lauter Säuren, die eine der Mellithsäure ähnliche Struktur besitzen und zu ihr zum Teil auch in genetischer Beziehung stehen.

Anders verhält sich die Mellithsäure.⁶ Versucht man sie nach den gewöhnlichen Methoden zu anhydrieren, so erweist sie sich entweder als vollkommen widerstandsfähig oder sie geht bei energischer Reaktion unter Verlust von zwei Carboxylen in das Anhydrid der Pyromellithsäure über.

Dies ist z. B. bei starkem Erhitzen der Fall; bei raschem Anheizen gelingt es zwar, die Säure zu schmelzen, wobei aber ebenso wie bei langsamem Tempo des Anwärmens neben einigen Zersetzungsprodukten nur Pyromellithsäure entsteht. Dieselbe entsteht auch, wenn man ein wasserentziehendes Mittel, z. B. Schwefelsäure, anwendet, beim Erhitzen mit Glyzerin dagegen wird Trimesinsäure gebildet.⁷ Es schien also fast, als ob Ephraim⁸ mit seiner Ansicht, daß das Anhydrid unbeständig sei, Recht behalten sollte.

Schließlich ist es uns doch gelungen, von den drei⁹ möglichen Anhydriden der Mellithsäure: $C_{12}H_4O_{11}$, $C_{12}H_2O_{10}$ und $C_{12}O_9$ die beiden letzteren darzustellen.

¹ Graebe und Leonhardt, Ann., 290, 221 (1896).

² Baeyer, Ann., 166, 340 (1873).

^{3, 4} Nach den Untersuchungen von Bamford und Simonsen, Soc., 97, 1904 (1910), ist Mellophansäure die 1, 2, 3, 4- und Prehnitsäure die 1, 2, 3, 5-Carbonsäure und nicht umgekehrt, wie bisher angenommen wurde.

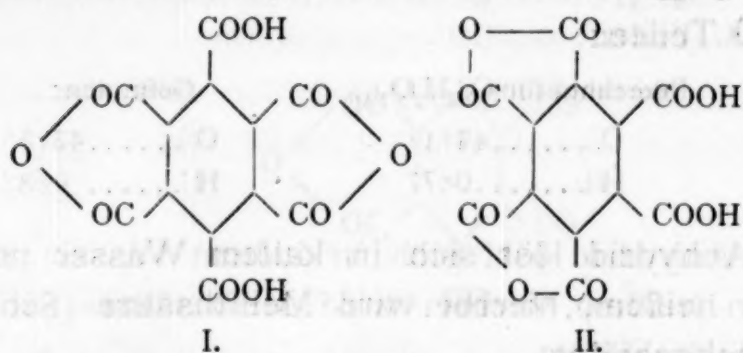
⁵ Baeyer, Ann., Suppl., 7, 37 (1870).

⁶ Phthaleine und Rhodamine der Mellithsäure, deren Grundsubstanz Mellithsäureanhydride sind, hat Silberrad direkt aus Mellithsäure erhalten. Soc., 89, 1787 (1906), Proc., 22, 251 (1906), Proc., 7, 204, 209 (1908), Am. Soc., 32, 189 (1910).

⁷ Baeyer, Ann., 166, 340 (1873).

⁸ Berl. Ber., 34, 2779 (1901).

⁹ Soweit die empirische Formel in Frage kommt. Von dem Anhydrid $C_{12}H_2O_{10}$ kann noch eine zweite beständige Form (II) existieren.

Mellithsäuredianhydriddicarbonsäure $C_{12}H_2O_{10}$.

Kocht man reine, getrocknete Mellithsäure zirka 6 bis 10. Stunden mit überschüssigem, gereinigtem Thionylchlorid¹ oder erhitzt man sie mit diesem Reagens einige Zeit lang unter Druck auf 150°, so erhält man die Dicarbonsäure im ersteren Falle als ein krystallinisches Pulver, im anderen Falle in Form kleiner, farbloser Krystalle, die abgesaugt und zuerst mit Thionylchlorid, hierauf mit trockenem Benzol gewaschen wurden. Lange andauerndes Erhitzen im Einschlußrohr kann zu einer spurenweisen Bildung des dreifachen Anhydrids Veranlassung geben, dessen Gegenwart durch eine weiter unten beschriebene, sehr empfindliche Reaktion erkannt wird.

Die Struktur des Anhydrids dürfte höchstwahrscheinlich der Formel I entsprechen, denn es ist nicht einzusehen, warum im Falle II nicht auch ein drittes Molekül Wasser abgespalten werden sollte. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich der Körper, wobei teilweise Pyromellithsäureanhydrid entsteht, daneben auch etwas Trianhydrid, namentlich, wenn man ihn im Vakuum zu sublimieren versucht.

Das Anhydrid hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich, im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, gegen 300°.

Zur Analyse mußte, da sich kein geeignetes Krystallisationsmittel fand, das mit Thionylchlorid und Benzol gereinigte und bei 160° getrocknete Rohprodukt verwendet werden.

¹ Anhydridbildungen bei Carbonsäuren mittels Thionylchlorid hat der eine von uns schon wiederholt ausgeführt. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 420, 437 (1901). Siehe dazu Denham, Soc., 95 1235 (1909).

0.1664 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0.2897 g CO_2 und 0.0113 g H_2O .

In 100 Teilen:

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_{10}$:

C 47.1

H 0.7

Gefunden:

C 47.5

H 0.8

Das Anhydrid löst sich in kaltem Wasser nur schwer, rascher in heißem, hierbei wird Mellithsäure (Schmelzpunkt 288°) zurückgebildet.

Diese Wasseraufnahme wurde auch quantitativ durchgeführt, indem eine gewogene Menge in heißem Wasser gelöst, zur Trockene verdampft und die bei 160° getrocknete Mellithsäure wieder gewogen wurde.

0.2780 g nahmen 0.0328 g Wasser auf. Berechnete Menge 0.0327 g.

0.1983 g > 0.0252 g > > > 0.0233 g.

0.2322 g > 0.0286 g > > > 0.0274 g.

Das Anhydrid läßt sich natürlich auch glatt titrieren.

0.1651 g verbrauchten 31.7 cm^3 $\frac{n}{10}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Indikator Phenolphthalein). Berechnet 32.4 cm^3 .

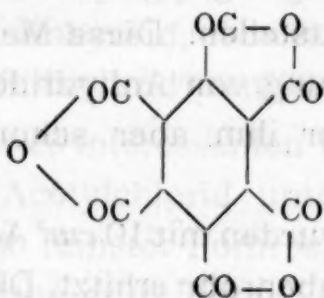
Molekulargewicht gefunden 312, berechnet 306.

Mit Alkohol reagiert es unter Bildung saurer Ester.

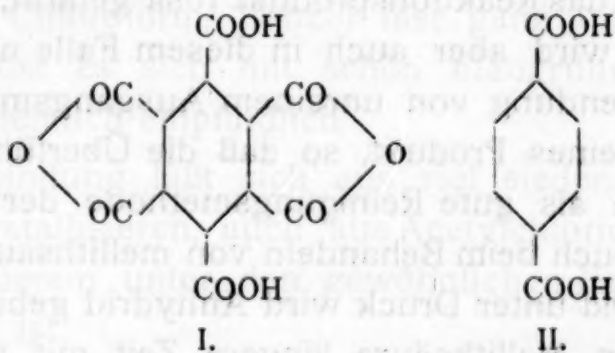
Anschließend sei auch erwähnt, daß das Silbersalz der Mellithsäure mit Thionylchlorid überaus heftig (unter Feuererscheinung) reagiert.

Verdünt man das Reagens mit Äther, so erhält man nach Beendigung der Gasentwicklung und Abdestillieren des Äthers ein Substanzengemisch, das im wesentlichen aus Di- und Trianhydrid besteht. Denn, wenn man im Vakuum erhitzt, erhält man neben Pyromellithsäureanhydrid, dem Zerfallsprodukt der nicht sublimierbaren Mellithdianhydriddicarbonsäure, kleine Mengen des unzersetzt flüchtigen Trianhydrids, das durch seine weiter unten angegebenen Farbenreaktionen identifiziert wurde.

Es ist wichtig zu betonen, daß das reine Dianhydrid der Mellithsäure sich in den hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Naphthalin, Phenanthren etc.) in der Hitze ohne Färbung löst.

Mellithsäuretrianhydrid $C_{12}O_9$.

Die Tatsache, daß es gelingt, ein Zwischenprodukt der Anhydrisierung zu fassen, dem sicherlich die Konstitution einer Anhydro-*p*-dicarbonsäure I zukommt,



läßt vermuten, daß dieser Körper auch sonst entsteht, wenn man Mellithsäure zu anhydrisieren versucht. Es ist klar, daß sich diese Dicarbonsäure, wenn sie einmal gebildet ist, nicht ohne weiteres, z. B. durch Erhitzen, in ein Trianhydrid verwandeln läßt, wie dies auch bei der Terephthalsäure II der Fall ist.¹

Es muß daher die Bildung dieses symmetrischen Dianhydrids verhindert werden; dies ist der Fall, wenn man als wasserentziehendes Mittel ein Säurechlorid oder ein Säureanhydrid verwendet. Hierbei bildet sich offenbar intermediär ein gemischtes Anhydrid, wie solche auch isoliert worden sind,² das hierauf in seine beiden Bestandteile gespalten wird.

¹ Bucher und Slade haben hochmolekulare Anhydride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure durch Erhitzen der Säuren auf 200° mit Essigsäureanhydrid erhalten. Am. Soc., 30, 1244 (1908). Am. Soc., 31, 1319 (1909).

² Bouveault, Bull. (3), 23, 509 (1900). Mol. Rec., 26, 373 (1907). Bougault, C. r., 147, 249 (1908). Siehe auch Hans Meyer, Analyse und Konst. Best., 2. Aufl., 498.

Es ist auch tatsächlich beim Arbeiten mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter geeigneten Bedingungen gelungen, das Trianhydrid darzustellen. Diese Methode hat Anschütz¹ allgemein zur Darstellung von Anhydriden von Orthodicarbonsäuren verwendet, vor ihm aber schon Ballik,² Pilz³ und Perkin.⁴

2 g Mellithsäure wurden mit 10 cm³ Acetylchlorid 10 Stunden lang auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Die Flüssigkeit war nach dem Erkalten mit diamantglänzenden, schön ausgebildeten, farblosen Kryställchen von tesseralem oder hexagonalem Habitus erfüllt, die abgesaugt und mit trockenem Benzol gewaschen wurden. Wird die Temperatur des Erhitzens bei 200 bis 250° gehalten, so ist das Reaktionsprodukt rosa gefärbt, Pyromellithsäureanhydrid wird aber auch in diesem Falle nicht gebildet. Selbst bei Anwendung von unreinem Ausgangsmaterial erhält man ein fast reines Produkt, so daß die Überführung in das Anhydrid auch als gute Reinigungsmethode der Mellithsäure gelten kann.⁵ Auch beim Behandeln von mellithsaurem Natrium mit Acetylchlorid unter Druck wird Anhydrid gebildet.

Kocht man Mellithsäure längere Zeit mit viel Benzoylchlorid unter Rückfluß, so geht ein Teil in Lösung, der Rest wandelt sich, anscheinend ohne gelöst zu werden, in das Anhydrid um, von dem noch eine reichliche Menge beim Erkalten der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit in Form glänzender, farbloser Kryställchen ausfällt.

Erhitzt man dagegen Mellithsäure mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden im Einschlußrohr, so resultiert eine tief dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten im Vakuum über Kalk einen dunkel gefärbten, krystallinen Körper hinterläßt. Es scheint in diesem Falle die Reaktion anders zu verlaufen.⁶ Die Bildung des Anhydrids kann aber auch in

¹ Berl. Ber., 10, 325 (1877). Ann., 226, 7 (1884).

² Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 29, 26 (1858).

³ Ebenda, 44, 47, 493 (1861).

⁴ Ann. Suppl., 5, 287 (1867).

⁵ Anschütz hat auch das mit Acetylchlorid hergestellte Anhydrid der Maleinsäure zu ihrer Reinigung vorgeschlagen. Berl. Ber., 12, 2281 (1879).

⁶ Siehe auch Mol, Rec., 27, 381 (1906).

diesem Falle durch Reaktionen nachgewiesen werden; auch wenn Mellithsäure mit Phosphorpentoxyd erhitzt wird, bildet sich etwas von diesem Anhydrid, ebenso, wie schon erwähnt, aus dem mellithsauren Silber und (verdünntem) Thionylchlorid.

Zur Darstellung dieser interessanten Verbindung wird sich nur das Arbeiten mit Acetylchlorid unter Druck empfehlen, wobei das Anhydrid in reinster Form erhalten wird, so daß sich eine weitere Reinigung erübrigt.

Es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in heißem unter Mellithsäurebildung. Mit Alkohol reagiert es unter Esterbildung. Als Lösungsmittel, die natürlich wasserfrei sein müssen, sind zu erwähnen Eisessig, Aceton, Essigester, Chinolin, während es in Äther, Chloroform, Benzol fast ganz unlöslich ist. In Nitrobenzol löst es sich mit schön blaugrüner Farbe, die Reaktion ist ziemlich empfindlich.

Die Verbindung läßt sich aus viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren, auch aus Acetylchlorid unter Druck, da es in letzterem unter den gewöhnlichen Bedingungen zu schwer löslich ist.

Das Anhydrid läßt sich im Vakuum der Ölluftpumpe (3 bis 4 mm) bei 200° unzersetzt sublimieren, unter gewöhnlichem Druck wird es zum Teile zersetzt. Diese Tatsache ist hervorzuheben, weil es das einzige Mellithsäurederivat ist, das sich so verhält. Es ist unschmelzbar, während die Säure bei 288° schmilzt.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß die Anhydride der Benzolpolycarbonsäuren einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die zugehörigen Säuren, so schmilzt z. B. auch das Pyromellithsäureanhydrid höher als Pyromellithsäure (286, beziehungsweise 275°).¹

Auf dem Platinspatel erhitzt, versprüht es unter Erglühen und verbrennt schließlich mit rußender, dunkelroter Flamme.

Bei der Elementaranalyse verbrennt das Anhydrid in vollständig normaler Weise. Dieselbe wurde sowohl mit einem

¹ Im allgemeinen schmelzen Anhydride bekanntlich niedriger als die zugehörigen Säuren. Ausnahmen z. B. einige chlorierte Phthalsäuren (3, 6-Dichlorphthalsäure), Kampfersäure; vgl. auch Auwers, Berl. Ber., 28, 1130 (1895).

Rohprodukt, das noch Spuren von Essigsäure enthielt (I), als auch mit der gereinigten und bei 160° getrockneten (II) und mit der im Vakuum sublimierten Verbindung (III) vorgenommen.

Das Mellithsäureanhydrid ist stöchiometrisch bemerkenswert dadurch, daß es genau 50% C und 50% O enthält.

- I. 0.1915 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0.3551 g CO_2 und 0.0145 g H_2O .
- II. 0.2288 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0.4197 g CO_2 und 0.0058 g H_2O .
- III. 0.2330 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0.4265 g CO_2 und 0.0065 g H_2O .

In 100 Teilen:

Berechnet:

C = 50.0

Gefunden:

C H

I. 50.6 0.80

II. 50.0 0.28

III. 49.9 0.29

Das Anhydrid geht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen mit Wasser unter Aufnahme dreier Moleküle in Mellithsäure über. Dies wurde quantitativ durchgeführt und die entstandene Säure bei 160° getrocknet

0.3141 g nahmen 0.0564 g H_2O auf. Berechnete Menge 0.0588 g.

Die Verbindung läßt sich auch glatt titrieren:

- I. 0.2681 g verbrauchten $54.9 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ NaOH}$, berechnete Menge 55.9 cm^3 .
 - II. 0.1630 g verbrauchten $33.4 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$, berechnete Menge 34.0 cm^3 .
- Molekulargewicht berechnet 288, gefunden I., II. 292.8.

Löst man etwas Anhydrid in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff auf, so entstehen intensiv gefärbte Lösungen, die ihre Farbe auch beim Abkühlen behalten. Diese Reaktion ist überaus empfindlich und kann dazu dienen, um Spuren des Anhydrids nachzuweisen. Pyromellithsäure- und Phthalsäureanhydrid geben keine solchen Färbungen, auch nicht das Mellithsäuredianhydrid. Diphenyl gibt eine gelbrote, Naphthalin und Phenanthren eine rote, Reten und Fluoren eine violettrote, Anthrazen eine in der Kälte grüne, in der Hitze dunkelrote Färbung.

Es dürften wohl Molekülverbindungen vorliegen von der Art, wie sie die Nitrophenole mit Kohlenwasserstoffen geben. Leider ist es vorläufig nicht gelungen, dieselben in reinem Zustande zu isolieren, da keine Möglichkeit gefunden wurde, die beiden Komponenten in einem indifferenten Lösungsmittel aufeinander einwirken zu lassen und da die Additionsprodukte sehr zersetzlich sind. Kocht man ein solches aus überschüssigem Kohlenwasserstoff und Anhydrid entstandenes Produkt mit absolutem Äther aus, so hinterbleibt ein gelbroth gefärbter Körper, der jedoch bei weiterem Extrahieren immer mehr Kohlenwasserstoff verliert, bis schließlich Anhydrid zurückbleibt. Der gelbrothe Körper färbt sich beim Erhitzen weiß, wobei er zerlegt wird. Mit Wasser, Alkohol, Ammoniak tritt natürlich sofort Zersetzung in die beiden Bestandteile ein. Bringt man die beiden Komponenten in acetonischer Lösung zusammen, so tritt eine rote Färbung auf, die alsbald verschwindet, weil wahrscheinlich die entstandene Verbindung wieder zerlegt wird.

Ester der Mellithsäure.

Mellithsäure hat als ein Beispiel des Viktor Meyer'schen Esterifizierungsgesetzes gegolten, da die allseitige Substitution jedes Carboxyl zu einem sterisch behinderten macht. Es ist auch Wöhler und Schwarz,¹ sowie Kraut,² V. Meyer³ und van Loon⁴ nicht gelungen, die Säure mit Alkohol und Mineralsäuren zu alkylieren. Kraut⁵ hat daher den Neutralester durch Umsetzung aus dem Silbersalz und Jodmethyl hergestellt. Wir möchten erwähnen, daß die Umsetzung am besten in acetonischer Lösung vorgenommen wird, da die Reaktion überaus energisch verläuft.

Nach Werner⁶ ist das Verhalten der Mellithsäure anormal, da das Verhalten der anderen Polycarbonsäuren die Bildung

¹ Ann., 66, 49 (1847).

² J. pr. (1), 87, 64 (1862).

³ Berl. Ber., 27, 1589 (1894).

⁴ Berl. Ber., 28, 1270 (1895).

⁵ J., 1862, 281.

⁶ Lehrbuch der Stereochemie, p. 394 (1904).

saurer Ester erwarten ließe. Tatsächlich haben schon Erdmann und Marchand¹ schwefelsäurehaltige Mellithsäure esterifizieren können und Hans Meyer² hat bei der Veresterung von Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol bei 80° die Bildung saurer Ester, worunter der Pentamethylester isoliert werden konnte, konstatiert, während bei höherer Temperatur vorwiegend der Neutralester entsteht. Auch Rosanoff und Prager³ haben bei 96stündigem Erhitzen von Mellithsäure mit Alkohol auf 183° 60·5% der angewandten Säure verestert. Silberrad⁴ will den *p*-Diäthylester, den er in seiner Arbeit über die Phthaleine der Mellithsäure erwähnt, durch anhaltendes Kochen von getrockneter Mellithsäure mit absolutem Alkohol erhalten haben.

Wir können bestätigen, daß die getrocknete Säure bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol verestert wird, und zwar merkwürdigerweise um so leichter, je unreiner sie ist.⁵ Ein einheitliches Produkt konnte jedoch nicht erhalten werden. Auch die Versuche, einen solchen Ester aus einem Dinatriumsalz mit Jodmethyl herzustellen, schlugen fehl.

Bei der Veresterung der Anhydride der Mellithsäure entstanden in beiden Fällen höher alkylierte Produkte, als man hätte erwarten sollen. Es dürfte eben die Mellithsäure, die ja eine ziemlich starke Säure ist, ihre Veresterung autokatalytisch beschleunigen, übrigens bildet sich ja bekanntlich bei der Veresterung der Anhydride von Dicarbonsäuren meist auch etwas Neutralester.

¹ Ann., 68, 331 (1848).

² Monatshefte für Chemie, 25, 1209 (1904). Berl. Ber., 37, 4144 (1904).

³ Am. Soc., 30, 1895 (1908). Rosanoff und Prager haben übrigens in ihren »Studien über Esterifizierung«, Ph., 66, 275, 292 (1909), bewiesen, daß die V. Meyer'sche Hypothese der sterischen Hinderung unhaltbar ist und dem Esterifizierungsgesetz nur die Bedeutung einer empirischen Regel von beschränktem praktischen Wert zukommt. Vgl. Michael, Berl. Ber., 42, 310, 317 (1909).

⁴ Privatmitteilung.

⁵ Diese Erfahrung hat beim Verestern mit Schwefelsäure der eine von uns schon vor längerer Zeit gemacht. Siehe Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 1209 (1904).

Durch mehrstündiges Kochen des Dianhydrids mit absolutem Methylalkohol wurde ein Estergemisch erhalten, dessen Trennung nicht gelang und das, wie die Analyse zeigte, vorwiegend einen Dimethylester enthielt. Es war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt 130° .

0.1817 g des Gemisches gaben nach Zeisel 0.2562 g AgJ, entsprechend 18.6% CH_3O . Berechnet für einen Dimethylester 16.8% CH_3O .

0.1573 g verbrauchten $15.25 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ KOH}$. Berechnet 17.0 cm^3 .

Einem Trimethylester würden 24.2% CH_3O und $12.3 \text{ cm}^3 \text{ KOH}$ entsprechen.

Das Trianhydrid löste sich in absolutem Methylalkohol unter starker Erwärmung auf, ergab aber bei mehrstündigem Kochen eine ziemlich schlechte Ausbeute an sauren Estern, die durch das Arbeiten im Einschlußrohr verbessert wurde. Das Estergemisch bestand aus alkylreichen Produkten, unter denen nur ein Tetramethylester isoliert werden konnte.

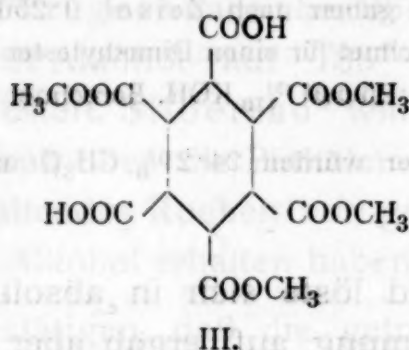
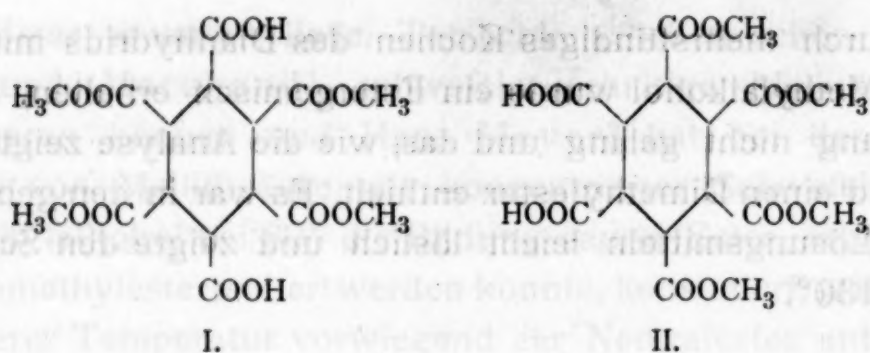
3 g Anhydrid wurden mit 20 cm^3 absolutem Methylalkohol 6 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, der Alkohol verdunstet, dann in ganz verdünnter Sodalösung gelöst und mit Chloroform ausgeschüttelt, das nach dem Eindampfen eine Spur Neutralester hinterließ. Aus der Sodalösung krystallisierte nach dem Ansäuern ein Ester aus, der, wie die Analyse zeigte, ein Tetramethylester war. Ausbeute 0.4 g.

0.1204 g gaben nach Zeisel 0.2810 g AgJ, entsprechend 30.8% CH_3O . Berechnet für einen Tetramethylester 31.2% .

Der Körper bestand aus wohlausgebildeten, einheitlichen Krystallen, zeigte aber einen auffallend niedrigen und ganz unscharfen Schmelzpunkt (70 bis 110°), der offenbar auf Alkoholabspaltung zurückzuführen ist.¹

Über die Konstitution läßt sich nichts sagen, es sind drei Isomere möglich, am wahrscheinlichsten ist die symmetrische Formel (I):

¹ Auch die sauren Phthalsäureester zeigen dieses Verhalten.



Weitere Fraktionen, die aus der Sodalösung krystallisierten, erwiesen sich als Gemische. Der Vollständigkeit halber seien hier die Analysen angeführt.

Zweite Fraktion, dem Aussehen der ersten ähnlich, 0.3 g.

0.1402 g verbrauchten $5.3 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ Ba(OH)}_2$. Berechnet für Tetramethylester 7.0 cm^3 , berechnet für Pentamethylester 3.4 cm^3 .

Dritte Fraktion, Nadeln vom Schmelzpunkt 130° . 0.5 g Ausbeute.

0.0975 g gaben nach Zeisel 0.2170 g AgJ, entsprechend $29.38\% \text{ CH}_3\text{O}$. Berechnet für Tetramethylester 31.2% , für Trimethylester $24.20\% \text{ CH}_3\text{O}$.

0.3237 g verbrauchten $18.1 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ Ba(OH)}_2$. Berechnet für den Tetramethylester 16.3 cm^3 , Trimethylester 25.2 cm^3 .

Die Mutterlauge wurde ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Estergemisch zurück.

0.4963 g verbrauchten $36.4 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ NaOH}$. Berechnet für den Trimethylester 24.9 cm^3 .

Das Produkt der Veresterung des Anhydrids scheint also vorwiegend ein Tetramethylester zu sein.

Über das Oktomethyltetramino- β -benzpinakolin und dessen umgekehrte Pinakolinumlagerung

von

S. Fischl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der
deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

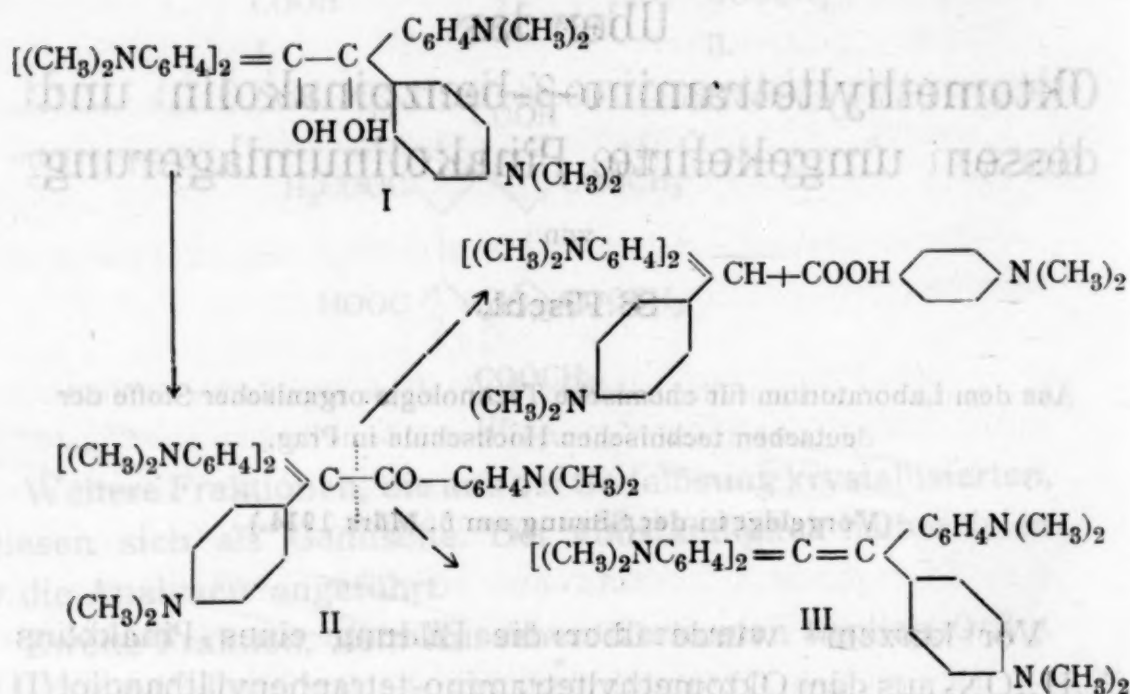
Vor kurzem¹ wurde über die Bildung eines Pinakolins $C_{34}H_{40}ON_4$ aus dem Oktomethyltetramino-tetraphenyläthandiol (I) (Pinakon des Michler'schen Ketons) durch Schwefelsäure berichtet, dessen nähere Untersuchung nun nach Verbesserung der Darstellungsmethoden durchgeführt wurde. Die Umlagerung zum Pinakolin erfolgt hier mit bemerkenswerter Leichtigkeit² schon beim Erhitzen in benzolalkoholischer Lösung durch Zusatz sehr geringer Mengen verdünnter Säuren. Die Base erwies sich als β -Pinakolin (II), da sie durch siedendes amylalkoholisches Kali fast quantitativ in Hexamethyltri-*p*-aminotriphenylmethan und *p*-Dimethylaminobenzoessäure gespalten wird. Hierdurch ist, wie dies schon von Montagne³ für *p*-halogensubstituierte Benz-

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 346 (1913).

² Bei di-*p*-substituierten symmetrischen Benzpinakonen ist nach Montagne (Rec. des trav. chim., 26, 253 [1907], 29, 150 [1910]) die Wanderungsleichtigkeit von 4-Chlorphenyl und 4-Bromphenyl kleiner, nach Acree (Amer. Chem. Journ., 33, 180 [1905]) von *p*-Tolyl größer als die der Phenylgruppe; siehe auch die Zusammenstellung von H. Meerwein, Ann., 396, 200 (1913).

³ Montagne, Rec., 24, 105 (1905); 26, 253 (1907), 29, 150 (1910); Elbs, Journ. prakt. Chem., 35, 465 (*p*-Xylylphenyl- β -pinakolin); Acree (l. c.) (*p*-Tolylphenyl- β -pinakolin).

pinakone gezeigt wurde, auch bei einem alkamidierten Benzpinakon der Nachweis erbracht, daß nach der Pinakolinumlagerung die neue Bindung des wandernden aromatischen Kerns an derselben Stelle wie früher, also in *p*- zur Alkylamino-Gruppe stattgefunden hat:



Wie bereits Montagne hervorhob, wird dadurch die Theorie der intermediären Trimethylenderivate,¹ wenigstens in ihrer Übertragung auf die Umlagerung der Benzpinakone, hinfällig.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure geht das β -Pinakolin II in eine in schönen grünlichgelben Prismen krystallisierende Base über, welche sich mit Sicherheit als Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen (III) erwies. Diese Base ließ sich nämlich mit dem Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen identifizieren, welches nach Willstätter und Goldmann aus dem Michler'schen Keton erhältlich ist² und das

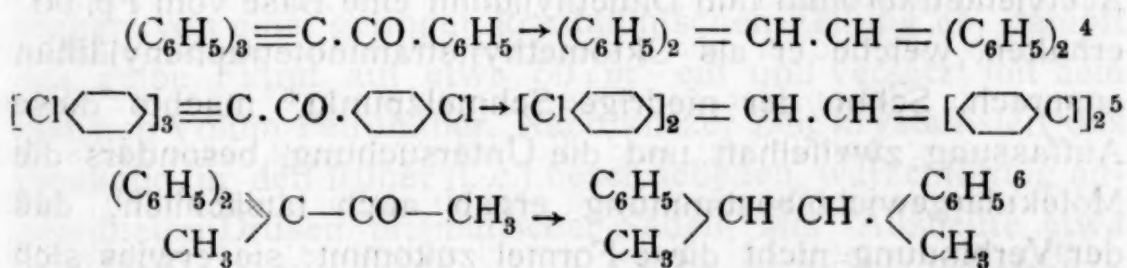
¹ Siehe z. B. J. U. Nef, Ann., 318, 37; Zelinsky und Zelikow, Berl. Ber., 34, 3249 (1901).

² Willstätter und Goldmann, Berl. Ber., 39, 3765 (1906); dasselbe ist auch mit dem von Gattermann, Berl. Ber., 28, 2869 (1895) aus dem Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Kupfer synthetisierten identisch, besitzt also ohne Zweifel die Formel III.

auch aus dem Pinakon I durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt wurde.

Zur Charakterisierung des Oktomethyltetraminotetraphenyläthylens wurde weiterhin die nach Willstätter und Goldmann erhaltene, sowie die aus dem β -Pinakolin entstandene Verbindung mit Natrium und Amylalkohol reduziert und der gleiche Körper, das Oktomethyltetraminotetraphenyläthan, gewonnen; das β -Pinakolin liefert bei derselben Behandlung LeukokrySTALLviolett.

In der Umwandlung des unsymmetrischen Pinakolins II in das symmetrische Äthylen III liegt demnach ein Fall der verhältnismäßig wenig studierten, sogenannten umgekehrten Pinakolinumlagerung¹ vor, bei welcher durch Reduktion aus Derivaten des zweifellos asymmetrischen β -Benzpinakolins² (wohl unter intermediärer Bildung des entsprechenden Benzpinakolinalkohols³) durch Phenylwanderung Tetraphenyläthylen-, beziehungsweise durch weitergehende Reduktion symmetrische Tetraphenyläthanderivate entstehen:



¹ H. Biltz und Seydel, Berl. Ber., 46, 138 (1913).

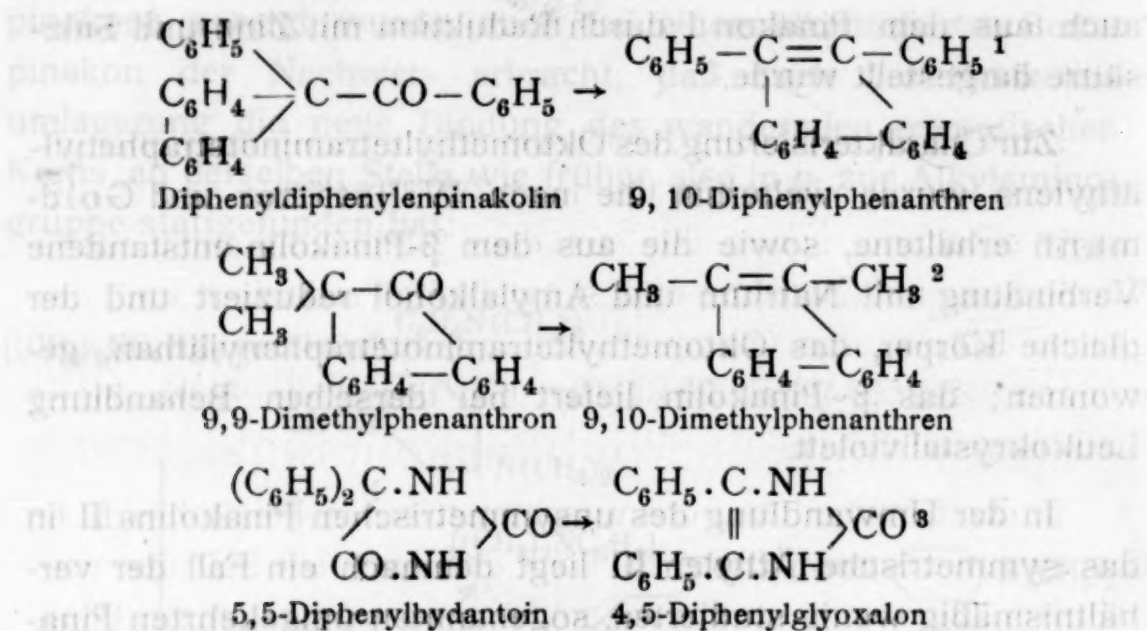
² Vgl. besonders die Synthesen des β -Benzpinakolins aus Triphenyl-essigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid, sowie aus der β -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans und Benzaldehyd von J. Schmidlin (Berl. Ber., 43, 1137 (1910); 39, 4183 (1906); siehe dagegen Wertheimer, Monatshefte für Chemie, 26, 1533 (1905).

³ Der nach Delacre (Bull. Par. [3], 4, 470 [1890]) durch Säuren in Tetraphenyläthylen übergeht. Über die Dehydratation des Pinakolinalkohols zu Tetramethyläthylen siehe z. B. Delacre, Recherches sur la notion de l'indiv. chim. à propos de la const. de la pinacoline, Brüssel 1905, 212; Zelinsky und Zelikow, l. c.

⁴ Thörner und Zincke, Berl. Ber., 11, 65 (1878); Anschütz, Ann., 235, 225 (1886); siehe auch Schmidlin, Berl. Ber., 40, 2316 (1907).

⁵ Montagne, Centr., 1907, I, 475.

⁶ Thörner und Zincke, Berl. Ber., 11, 1988 (1878).



Aus der Überführung des Pinakolins II in das Äthylen III ergibt sich, daß auch hier, ebenso wie bei der »normalen« Pinakolinumlagerung I→II, die Bindung des gewanderten aromatischen Kerns an der früheren Stelle (in *p*- zur Alkylaminogruppe) erfolgt ist.⁴ —

Es sei noch folgendes bemerkt. Schoop⁵ hatte aus Acetylentetrabromid und Dimethylanilin eine Base vom Fp. 90° erhalten, welche er als Oktomethyltetraminotetraphenyläthan ansprach. Schon der niedrige Schmelzpunkt⁶ machte diese Auffassung zweifelhaft und die Untersuchung, besonders die Molekulargewichtsbestimmung ergab auch tatsächlich, daß der Verbindung nicht diese Formel zukommt; sie erwies sich als Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Fp. 90°), das z. B. auch von Heumann und Wiernick⁷ bei der Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff und Perchloräthylen auf Dimethylanilin beobachtet wurde.

¹ H. Klinger und Lonnes, Berl. Ber., 29, 2152 (1896); A. Werner und Grob, Berl. Ber., 37, 2887 (1904).

² Zincke und Tropp, Ann., 362, 242 (1908); H. Meerwein, Ann., 396, 200 (1913).

³ H. Biltz und Seydel, Berl. Ber., 46, 138 (1913).

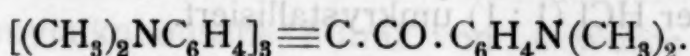
⁴ Vgl. Montagne, Centr., 1907, I, 475.

⁵ P. Schoop, Berl. Ber., 13, 2196 (1880).

⁶ Fast sämtliche bisher bekannten tetrasubstituierten Tetraphenyläthanderivate schmelzen über 200°.

⁷ Heumann und Wiernick, Berl. Ber., 20, 2421 (1887).

Experimentelles.

Oktomethyltetra-*p*-amino- β -benzpinakolin¹

Für die Darstellung des Oktomethyltetraminotetraphenyläthandiol² wird zweckmäßig verkupfelter Zinkstaub verwendet. 20 g Zinkstaub werden nach Straus³ mit 80 cm³ 20prozentiger Kupfersulfatlösung unter Turbinieren verkupfert und nach Absaugen noch feucht in kleinen Partien in die Lösung von 10 g Michler's Keton in 80 cm³ konzentrierter HCl bei Zimmertemperatur innerhalb einer Stunde unter Rühren eingetragen. Nach Verdünnen macht man stark ammoniakalisch und erschöpft mit Chloroform. Der Rückstand der Chloroformauszüge wird im Apparat von Poupé mit Alkohol extrahiert, bis letzterer farblos abläuft; das so als schneeweißer Rückstand erhaltene Rohpinakon (Ausbeute etwa 50%) kann für die folgende Umlagerung direkt verwendet werden.

Umlagerung des Pinakons. Partien von 4 g Pinakon werden heiß in 400 cm³ Benzol gelöst, mit 200 cm³ Alkohol und 2 cm³ H₂SO₄ 1 : 4 versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt; die Flüssigkeit wird schließlich dunkel smaragdgrün. Man neutralisiert mit alkoholischem Ammoniak, filtriert nach längerem Stehen von einer geringen krystallinischen Fällung ab, dampft das gelbe Filtrat auf etwa 50 cm³ ein und versetzt mit dem gleichen Volum Petroläther. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Pinakolin in den früher (l. c.) beschriebenen, warzenförmig angeordneten Drusen prismatischer Nadeln aus (Ausbeute etwa 65 bis 75%), die am besten durch Lösen in der zehnfachen Menge Benzol und Zusatz des gleichen Volums Petroläther umkrystallisiert werden.

Die Umlagerung erfolgt in benzolalkoholischer Lösung auch durch Erhitzen mit Ameisensäure oder alkoholischer Salzsäure, sowie durch mehrtägige Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur.

Chloroplatinat des Pinakolins. Die Lösung von 2 g Pinakolin in 10 cm³ konzentrierter HCl wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge (10 cm³) 33prozentiger Platin-

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 346 (1913).

² Eigenschaften und Analysen l. c.

³ Straus, Ann., 342, 238.

chlorwasserstoffsäure versetzt und der orangegelbe, aus mikroskopischen, zu Rosetten angeordneten rhombenförmigen Täfelchen bestehende Niederschlag nochmals aus der zehnfachen Menge heißer HCl (1 : 1) umkrystallisiert.

I. 0·3164 g Substanz (im Exsikkator über Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet): 0·0923 g Pt.

II. 0·3737 g Substanz: 0·1089 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{40}ON_4 \cdot 2 H_2PtCl_6$
Pt	29·17	29·14	29·09

Spaltung des Pinakolins in Hexamethyltri-*p*-aminotriphenylmethan und *p*-Dimethylaminobenzoesäure.

Je 1 g Pinakolin wurden mit 80 cm³ einer achtprozentigen Lösung von KOH in vorher über Kali destilliertem Isoamylalkohol (Siedepunkt 128 bis 132°) 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde erfolgt vollständige Lösung. Nach langsamem Erkalten ist die Flüssigkeit von zentimeterlangen, haarfeinen, zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln erfüllt (A) (bei zwei halbquantitativen Versuchen aus 0·98 g und 1 g nach Waschen und Trocknen erhalten 0·49 g und 0·5 g; berechnet 0·62 g), die nach nochmaliger Krystallisation aus Äthylalkohol glänzende violettstichige Blättchen bilden; Fp. 177 bis 178°, Mischung mit Leukokrystallviolett Fp. 176 bis 177°.¹

0·1333 g Substanz (exsikkatortrocken): 0·3926 g CO₂, 0·0999 g H₂O.²

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{25}H_{31}N_3$
C	80·33	80·37
H	8·39	8·37

¹ Wichelhaus, Berl. Ber., 16, 2005: Fp. 176°.

² Alle Verbrennungen sind von Anfang im Sauerstoffstrom, mit vorgelegter Bleisuperoxydschicht ausgeführt.

Die Spektren der mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydierten Base A und von Leukokrystallviolett aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Dimethylanilin waren identisch.

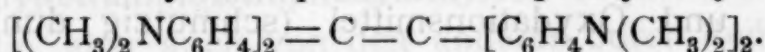
Das amylalkoholische Filtrat von A wurde fünfmal mit HCl 1:1 ausgeschüttelt, aus der salzsauren Lösung mit KOH der Rest des Leukovioletts gefällt und das eingedampfte alkalische Filtrat mit Essigsäure angesäuert; man erhält eine aus mikroskopischen Büscheln von Nadelchen bestehende Fällung (bei Versuch 1 erhalten 0.2 g, berechnet 0.27 g), welche nach Umlösen in Kalilauge, Fällen mit Essigsäure und schließliche Krystallisation aus Aceton Drusen fettglänzender, platter, farbloser Nadeln bildet. Fp. 234 bis 235°, Vergleichspräparat, nach Bischoff¹ dargestellt Fp. 235 bis 236°, beide nach Sintern bei 232°. Mischung Fp. 235 bis 236°.

0.1737 g Substanz (aus Aceton, bei 80° getrocknet): 0.4168 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₂ N
C	65.44	65.41
H	6.86	6.71

Oktomethyltetra-*p*-aminotetraphenyläthylen



a) Aus dem Pinakon. Die Lösung von 5 g Rohpinakon in 150 cm³ konzentrierter HCl wird mit 15 g in kleine Stücke zerschnittenem Stanniol (Merck) versetzt und hierauf 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit ist alles Zinn gelöst, die Flüssigkeit ist stark grünlichgelb und es erfolgt reichliche Abscheidung des Zinndoppelsalzes des Äthylens, das nach dem Abkühlen einen dicken Krystallbrei bildet. Man verdünnt, fällt mit Kalilauge, trocknet den grüngelben Niederschlag und extrahiert mit Benzol. Die nach dem Stehen von einer geringen weißen krystallinischen Abscheidung filtrierte benzolische Lösung gibt nach starkem Konzentrieren und Versetzen mit Petroläther eine grünlichgelbe Krystallausscheidung (etwa 3 g).

¹ Bischoff, Berl. Ber., 22, 341 (1889).

Durch nochmalige Krystallisation aus Benzol und Petroläther erhält man bei rascher Abscheidung Drusen feiner Prismen, durch längeres Stehen Umwandlung derselben in einzelne, gut ausgebildete, sechseitige, grünlichgelbe Prismen mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich monoklin (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. O. Großpietsch), welche beim Schmelzen bei 295 bis 300° (unkorr.)¹ Meniskusbildung zeigen, nachdem schon gegen 290° starke Sinterung und Zersetzung unter Dunkelbraunfärbung eintritt.

I. 0.1478 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet): 0.4390 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

II. 0.1425 g Substanz: 0.4235 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

III. 0.2178 g Substanz: 21.3 cm³ N (*b* = 747 mm, *t* = 15°).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₃₄ H ₄₀ N ₄
	I	II	III	
C	81.01	81.05	—	80.88
H	7.99	8.04	—	7.99
N	—	—	11.25	11.13

Das Vorliegen von Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen wird neben Schmelzpunkt und Analysen weiter auch bestätigt durch das mit den Angaben von Willstätter und Goldmann (l. c.) übereinstimmende Verhalten der Verbindung gegen Lösungs- und Oxydationsmittel (schmutzig dunkelviolette Färbung mit Eisenchlorid in Aceton u. a.). Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base fast farblos. Beim Überleiten von Sauerstoff zeigt dieselbe vor der Verbrennung eine schön moosgrüne Lumineszenz.

b) Die Darstellung aus dem Keton haben Willstätter und Goldmann beschrieben. Die Annahme derselben, daß bei der Reduktion des Ketons zum Äthylen das Pinakon als Zwischenprodukt auftritt, wird durch die Darstellung a), weiter durch folgenden Versuch bewiesen: 5 g Keton in 75 cm³ konzentrierter HCl wurden mit 9 g Sn bei Zimmertemperatur reduziert und nur zum Schluß kurze Zeit zur Lösung des Zinns auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Fällung mit Lauge und Ausschüttelung mit Chloroform ließen sich aus der roten, schön grün fluoreszierenden Chloroformlösung durch Fällen mit Petroläther als erste Fraktion etwa 1.8 g Pinakon (seidenglänzende farblose Nadelchen, Fp. 192°, dunkelrot in konzentrierter H₂SO₄ löslich) isolieren; erst durch

¹ Gattermann, Berl. Ber., 28, 2876 (1898): Fp. 310 bis 315°.

Erhitzen unter Rückfluß (10 g Keton in 200 cm³ konzentrierter HCl und 30 g Sn 5 Stunden gekocht,¹ Ausbeute nach wie früher durchgeführter Aufarbeitung etwa 60%) verschwindet dasselbe vollständig.

Choroplatinat. $C_{34}H_{40}N_4 \cdot 2H_2PtCl_6$. Die Lösung des Äthylens in der siebenfachen Menge konzentrierter HCl gab mit wässriger Platinchlorwasserstoffsäure (1 : 3) versetzt, sofort eine orangegelbe Krystallfällung, aus mikroskopischen, sechsseitigen Prismen bestehend, nach nochmaliger Krystallisation aus HCl (1 : 1) prächtige orangegelbe, millimeterlange, glänzende Nadeln.

I. 0.2318 g Substanz (über KOH und P_2O_5 getrocknet): 0.0681 g Pt;

II. 0.2070 g Substanz: 0.0606 g Pt.

In 100 Teilen:

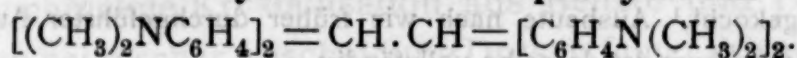
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{40}N_4 \cdot 2H_2PtCl_6$
Pt.....	29.38	29.28	29.44

Versetzt man die konzentriert salzsaure Lösung des Äthylens mit 20prozentiger Zinnchlorürlösung in konzentrierter HCl, so entstehen fast sofort schöne Büschel farbloser Nadeln des Zinndoppelsalzes; nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Vermittels dieses schwerlöslichen Salzes läßt sich das Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen bequem sofort vom β -Pinakolin, aber auch von den anderen durch Reduktion aus dem Tetramethyldiaminobenzophenon entstehenden Abkömmlingen unterscheiden: je zehnprozentige Lösungen des Methans, Ketons, Hydrols, Pinakons, β -Pinakolins, Äthylens und des unten beschriebenen Äthans in konzentrierter HCl wurden mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Volumen 20prozentiger Zinnchlorürlösung in konzentrierter HCl versetzt; die Lösung des Äthylens ist nach etwa 3 Minuten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, die übrigen sind auch nach Stunden noch vollkommen klar.

Amylalkoholisches Kali ist unter den für die Spaltung des β -Pinakolins angewendeten Versuchsbedingungen ohne Einwirkung auf das Äthylen.

¹ Nach einer Stunde noch deutlich positive Reaktion auf Pinakon mit H_2SO_4 .

Oktomethyltetraminotetraphenyläthan

Die Lösung des Äthylens in 100 Volumteilen Isoamylalkohol wird in kleinen Portionen mit der dreifachen Natrummenge versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbgrün fluoreszierende Lösung scheidet unter starker Aufhellung schon in der Hitze eine dichte weiße, aus mikroskopisch feinen Nadelchen bestehende Fällung ab, welche mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und schließlich aus Xylol umkrystallisiert wurde; aus letzterem erhält man schöne, vollkommen farblose millimeterlange haarfeine glänzende Nadeln. Die Base zersetzt sich stark unter Schwarzfärbung und Sintern oberhalb 300° , eine Meniskusbildung ist bis gegen 330° (Thiele-Block) nicht zu beobachten. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Benzol, Chloroform, leichter in Pyridin, CCl_4 ; zum Umkrystallisieren wird am besten Xylol oder Pseudocumol verwendet.

I. 0.1461 g Substanz (aus Xylol, mit Alkohol gewaschen und bei 120 bis 130° getrocknet): 0.4339 g CO_2 , 0.1095 g H_2O .

II. 0.1426 g Substanz: 0.4209 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4$
C	80.99	80.50	80.56
H	8.39	8.33	8.36

Bei der Verbrennung zeigt sich nicht die beim Äthylen beobachtete Lumineszenzerscheinung.

Chloroplatinat. $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure 1:3 zur konzentrierten salzsauren Lösung des Äthans erhält man sofort eine aus mikroskopischen strahlig angeordneten Prismen bestehende orangegelbe Krystallfällung, welche aus HCl 1:1 umkrystallisiert wurde.

0.2227 g Substanz (über KOH und P_2O_5 getrocknet): 0.0651 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$
Pt	29.23	29.39

Über das vermeintliche Oktomethyltetraminotetraphenyläthan von Schoop.¹

Nach den Angaben dieses Autors entsteht durch Kondensation von Dimethylanilin und Acetylentetrabromid eine bei 90° schmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Base, deren Analyse, sowie die des Platindoppelsalzes und Pikrats auf die obige Formel gut stimmende Werte lieferten. Die Base mit den angeführten Eigenschaften wurde auch bei Wiederholung des Versuches von mir erhalten.

48·4 g Dimethylanilin (Merck, monofrei) und 34·6 g Acetylentetrabromid (Kahlb.) wurden 90 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Verarbeitung erfolgte nach Schoop mit dem Unterschied,² daß aus dem nach Wasserdampfdestillation, Ausschütteln mit Äther und Verdampfen des letzteren erhaltenen Reaktionsprodukt nicht durch Destillation, sondern durch Stehenlassen über Eis die Trennung der krystallisierenden Base von harzigen Nebenprodukten vorgenommen wurde. Die Base wurde nach dem Aufstreichen der halbfesten Masse auf Ton durch Umlösen und Fällen mit Alkali und durch dreimalige abwechselnde Krystallisation aus Methylalkohol und Petroläther in sehr geringer Ausbeute rein erhalten.

Sie bildet aus Methylalkohol farblose atlasglänzende Drusen und erwies sich als Tetramethyldiaminodiphenylmethan: 1. sie schmolz bei derselben Temperatur wie ein gleichzeitig geprüftes Präparat von Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Fp. 89 bis 90°) und erniedrigte durch Mischung dessen Schmelzpunkt nicht; 2. eine Analyse konnte wegen der zu geringen Differenzen der Prozentgehalte der freien Base, des Platinsalzes und Pikrats vom Methan, beziehungsweise Äthan (welche 0·4% nicht erreichen) keine Entscheidung herbeiführen; diese ließ sich aber leicht durch die von Schoop nicht durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung erbringen:

0·3191 g Substanz in 18·34 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·376°.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{17}H_{22}N_2$	$C_{34}H_{42}N_4$
M.....	231	254	506

¹ L. c.

² Vgl. auch Heumann und Wiernick, Berl. Ber., 20, 909 (1887).

Reduktion des Oktomethyltetramino- β -benzpinakolins unter Umlagerung zum Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen.

Partien von 2 g Pinakolin wurden zu 8 g nach Clemmensen¹ mit 16 cm³ fünfprozentiger Sublimatlösung amalgamiertem, noch feuchtem Zinkstaub gegeben, 32 cm³ konzentrierter HCl unter Kühlung in kleinen Anteilen zugesetzt und hierauf 6^h am Rückflußkühler gekocht. Durch Füllen mit Ammoniak erhält man einen stark grünstichig gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen mit Benzol extrahiert wurde; die intensiv gelbe benzolische Lösung gibt nach Eindampfen und Versetzen mit Petroläther Büschel schöner Nadeln. Bei der Umkrystallisation aus Benzol-Petroläther wurden wie früher beim Äthylen zunächst glitzernde Drusen feiner Prismen erhalten, welche sich durch längeres Stehen in die charakteristischen derben grünlich-gelben sechsseitigen schiefen Prismen verwandeln. Beim Schmelzen tritt gleichzeitig mit dem aus dem Pinakon erhaltenen Äthylen und der Mischung mit demselben, je nach der Raschheit des Erhitzens nach vorherigem starken Sintern bei 295 bis 300° Meniskusbildung auf.

0.1435 g Substanz (bei 105° getrocknet): 0.4276 g CO₂, 0.1033 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₄ H ₄₀ N ₄
C.....	81.27	80.88
H.....	8.05	7.99

Bei der Verbrennung wurde wieder vor dem Schmelzen die intensiv moosgrüne Lumineszenz beobachtet.

Das Reduktionsprodukt zeigt bei der nach den früheren Angaben ausgeführten Zinnchlorürreaktion nach einigen Minuten dicke Krystallfällung, während bei einem Parallel-

¹ Clemmensen, Berl. Ber., 46, 1837 (1913), 47, 51, 681 (1914). Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurden, da nach G. Goldschmiedt (Monatshefte für Chemie, 27, 859 [1906]) aus Michler's Keton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nach 20 Stunden 24% der CH₃-Gruppen abgespalten werden, als Reduktionsmittel nicht versucht.

versuch mit β -Pinakolin die salzsaure, mit Zinnchlorür versetzte Lösung desselben nach mehreren Tagen noch vollkommen klar war.

Ammonpersulfat in konzentriert schwefelsaurer Lösung erzeugt (ebenso wie beim Äthylen) sofort die intensiv blutrote Färbung, welche das Pinakon mit konzentrierter Schwefelsäure annimmt.

Durch Natrium und Amylalkohol erhält man unter den früher beschriebenen Versuchsbedingungen in fast quantitativer Ausbeute die feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadelchen des Äthans, während β -Pinakolin, wie ein Parallelversuch zeigte, hierbei in Leukokrystallviolett gespalten wird. —

Es sei noch angeführt, daß mit amalgamiertem Zink das Tetramethyldiaminobenzophenon in salzsaurer Lösung direkt zum Methan reduzierbar ist, was bisher auf direktem Wege nur durch Glühen mit Zinkstaub¹ gelang;² die Reduktion wurde mit dem dreifachen Gewicht von wie früher amalgamiertem Zink in der zwölffachen Menge konzentrierter HCl durch sechsstündiges Kochen ausgeführt. Der mit Ammoniak aus der fast farblosen Lösung erhaltene Niederschlag bildet nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol glänzende, farblose Blätter vom Fp. 90 bis 91°, Mischung 89 bis 91°. Eisessig löst farblos; Spektrum der mit Chloranil oxydierten und mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung identisch mit dem von ebenso behandeltem Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

0.1580 g Substanz (bei etwa 70° getrocknet): 0.4628 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₂ N ₂
C	79.89	80.25
H	8.79	8.72

¹ Natanson und Müller, Berl. Ber., 22, 1875 (1889).

² Während durch Natrium und Amylalkohol die von Klages und Allendorff (B., 31, 998 [1898]) untersuchten Ketone der Benzophenonreihe sonst sämtlich in Methane überführbar sind, bleibt die Reduktion des Tetramethyl- und Tetraäthyldiaminobenzophenons beim Carbinol stehen.

Bildung des Methans aus dem Hydrazon, beziehungsweise Ketazin des Michler'schen Ketons: L. Wolff, Ann., 394, 86; Staudinger und Kupfer, Berl. Ber., 44, 2211 (1911).

Lösung desselben nach mehreren Tagen noch vollkommen klar war.

Ammonpersulfat in konzentrierter Schwefelsäure-Lösung erzeugt (ebenso wie beim Äthyl) sofort die intensiv blutrote Färbung, welche das Pinakon mit konzentrierter Schwefelsäure annimmt.

Durch Natrium und Amylalkohol erhält man unter den früher beschriebenen Versuchsbedingungen in fast quantitativer Ausbeute die leinen, farblosen, selbstglänzenden Nadeln des Äthans, während β-Pinakollin, wie ein Parallelversuch zeigte, hierbei in Leukokristallin zerfallen wird.

Es sei noch angedeutet, daß mit ammoniakalischer Zink- oder Tetramethylammonpersulfat-Lösung in saurer Lösung direkt zum Methan übergeleitet werden kann, wie dies durch Gehen mit Zinkstaub gelangt. Die Reduktion wurde mit dem drittelten Gewicht von wie früher amgemessenen Zink in der gewöhnlichen konz. HCl-Lösung durchgeführt. Nach angedeuteter, der mit Ammoniak aus der farblosen Lösung erhaltenen Niederlage bildet nach zweifacher Kristallisation aus Alkohol farblose Blätter vom p. 90 bis 91°, Mischung 80 bis 91°. Essigsäure-Lösung der mit Äthanol oxidierten und mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung identisch mit dem von ebenso behandeltem Tetramethylaminodiphenylmethan. 0.1580 g Substanz (bei etwa 70° getrocknet): 0.4622 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

In 100 Teilen:		Berechnet für	
Gefunden:		C ₁₂ H ₂₇ N ₃	
C	79.89	80.25	
H	8.79	8.72	

1. Natrium und Methyl, Ber. Ber. 32, 1275 (1889).
2. Während durch Natrium und Amylalkohol die von Klages und Albandt (B. 31, 998 [1898]) untersuchten Ketone der Benzophenonreihe sowie sämtlich in Methan überführbar sind, bleibt die Reduktion des Tetramethyl- und Tetramethylaminodiphenylmethans beim Carbinol stehen. Bildung des Methans aus dem Hydroxon, beziehungsweise Ketazin des Michler'schen Ketons: L. Wolff, Ann. 394, 86; Staudinger und Kupfer, Ber. Ber. 44, 2311 (1911).
3. Natrium und Methyl, Ber. Ber. 32, 1275 (1889).
4. Natrium und Methyl, Ber. Ber. 32, 1275 (1889).
5. Natrium und Methyl, Ber. Ber. 32, 1275 (1889).

Über eine bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol entstehende Base $C_{13}H_9NO$

von

Karl Drechsler.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1914.)

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid hat Moriz Freund¹ im Prager deutschen Universitäts-Laboratorium neben *o*-Nitrodiphenylmethan und einer farblosen Base ein gelbes Nebenprodukt erhalten. Indirekt hatten schon W. Koenigs und J. U. Nef² diesen Körper beobachtet, da sie durch die Behandlung der sauren, stark fluoreszierenden Lösung der in geringer Menge neben *o*-Nitrodiphenylmethan auftretenden basischen Körper mit Natriumnitrit, unter anderem auch »eine noch nicht genauer untersuchte phenolartige Substanz« erhielten, die jedesfalls das Umwandlungsprodukt des gelben Nebenprodukts gewesen ist.

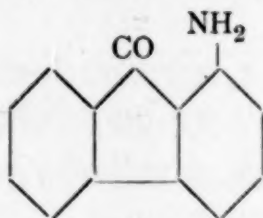
Näher hat sich mit diesem gelben Nebenprodukte erst Freund beschäftigt, der es als solches isolierte. Er stellte mit der geringen Substanzmenge — er verfügte nur über ungefähr 1 g — zunächst fest³, daß dem Körper die Formel $(C_{13}H_9NO)_x$ zukomme, daß er basischer Natur sei und den Schmelzpunkt

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 395 (1896).

² Berl. Ber., 19 (2), 2431 (1886).

³ L. c.

169° zeige. Betreffs der Struktur zog Freund die Möglichkeit in Betracht, daß der Körper mit 1-9-Aminofluorenon



identisch sei. Er zögerte aber noch mit ihrer Annahme, denn der Körper reagierte zwar wie ein primäres Amin mit salpetriger Säure unter Bildung eines alkalilöslichen Produkts, gab aber weder die Karbylamin- noch die Senfölsreaktion und bei der Zinkstaubdestillation des alkalilöslichen Produkts ging statt des unter obiger Annahme zu erwartenden Fluorens (Schmelzpunkt 112°) ein weißer, blätterig krystallisierter Körper über, welcher bei einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 168 bis 172° schmolz und ein rotes Pikrat lieferte.

In der Tat hat sich das inzwischen von Prof. Dr. G. Goldschmiedt¹ dargestellte und charakterisierte 1-9-Aminofluorenon als nicht identisch mit der in Rede stehenden Substanz erwiesen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt nahm ich die weitere Untersuchung des gelben Nebenprodukts auf.

Ich habe mich an die Untersuchung dieses Körpers nur im Hinblick auf die neueste Errungenschaft der Elementaranalyse — die Mikromethode von Prof. Pregl — heranwagen können, welche die Gefahr behoben hat, daß geringe Substanzmengen schon durch die Analysen ganz verbraucht werden, und habe nach dieser Methode alle in dieser Arbeit angegebenen Elementaranalysen ausgeführt.

Zur Darstellung dieses Körpers führte ich 14 Kondensationen unter verschiedenen Bedingungen aus. Die größte Ausbeute erzielte ich — im Einklange mit der Beobachtung Freund's — immer bei möglichst stürmischer Einwirkung, wenn ich nämlich das Aluminiumchlorid auf einmal zur siedenden Lösung hinzusetzte. Die Abänderung der von R. Geigy und W. Koenigs² angegebenen Mengenverhältnisse brachte

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 894 (1902), Note.

² Berl. Ber., 18, 2402 (1885).

keine bessere Ausbeute. Bestenfalls erhielt ich auf 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid 1·2 g des gelben Körpers. Und zwar schied sich etwa die Hälfte davon schon beim Eingießen der Benzollösung in kaltes Wasser in beiden Schichten als krystallinische Kruste aus. Stieg beim Übertreiben des *o*-Nitrodiphenylmethans mit gespanntem Wasserdampf die Temperatur des Kolbeninhalts über 170° , so erhielt ich beim Extrahieren des harzigen Rückstands mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrid einer bei 83° schmelzenden farblosen Base statt des Chlorhydrids der bei 169° schmelzenden gelben Base in einer diesem entsprechenden Menge.

Schließlich verfügte ich über 10 g des gelben Körpers und 1·3 g des farblosen. Die von Freund isolierte farblose Base vom Schmelzpunkte 185 bis 190° konnte ich nicht wieder entdecken, das von Koenigs und Nef¹ aufgefundene Akridin dagegen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, feststellen.

Die gelbe Base stellt, wie schon Freund beobachtet hat, glänzende hellgelbe Nadeln dar, welche bei 169° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist kaum löslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Aceton. Er ist gut umkrystallisierbar aus 50%igem Alkohol. Seine Lösungen zeigen grünblaue Fluoreszenz.

I. 8·43 mg Substanz gaben 24·62 mg CO_2 und 3·67 mg H_2O .

II. 6·82 mg Substanz gaben 19·99 mg CO_2 und 2·84 mg H_2O .

III. 5·12 mg Substanz gaben bei $p = 744 \text{ mm}$ und $t = 24^\circ$ $0\cdot32 \text{ cm}^3 N_2$.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	Freund ²	$C_{13}H_9NO$
C.....	79·65	79·92	—	79·64	80·00
H.....	4·87	4·67	—	4·67	4·61
N.....	—	—	7·03	7·36	7·18.

¹ Berl. Ber., 19 (2), 2431 (1886). — O. Fischer, Berl. Ber., 28, 1335 (1895).

² Die Entdeckung Herrn Prof. G. Goldschmiedt's, daß in der Analysenangabe Freund's (Monatshefte für Chemie, 17, 396) die Werte für Substanzmenge und CO_2 mit der angegebenen Prozentzahl nicht übereinstimmten, ist der unmittelbare Anlaß zu dieser Arbeit gewesen. An der angegebenen Stelle ist durch ein Versehen des Setzers statt $0\cdot784 \text{ (g } CO_2)$ $0\cdot746 \text{ g}$ gedruckt worden, was hiemit richtiggestellt sei.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung:

I. 0.0964 g Substanz in 10.67 g Benzol: 0.108°.

II. 0.1600 g Substanz in 10.67 g Benzol: 0.177°.

Gefunden		Berechnet für
		$C_{13}H_9NO$
I	II	
Molekulargewicht:	218	220.8
		195

Für unendliche Verdünnung erhält man durch graphische Extrapolation den Wert 206, der mit dem aus der Formel $C_{13}H_9NO$ berechneten Wert 195 gut übereinstimmt.

Gegen Alkalien ist der Körper ziemlich beständig. Nach vierstündigem Kochen von 0.5 g in 20 g heißer 2 n-Kalilauge konnte ich aus der neutralisierten Flüssigkeit durch Äther nur eine ganz geringe Menge Substanz isolieren, welche beim Alkalischemachen in die wässrige Phase, beim Ansäuern wieder in die ätherische ging. Näher konnte ich dieses Produkt noch nicht untersuchen.

Mit Sublimat in alkoholischer Lösung bildet die Base eine in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisierende Doppelverbindung, welche im direkten Sonnenlichte vollkommen beständig ist und bei 225 bis 232° unter Dunkelfärbung schmilzt.

0.1755 g Doppelverbindung — zersetzt nach Carius — gaben durch Elektrolyse 0.0748 g Hg.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
		$C_{13}H_9NO \cdot HgCl_2$
Hg.....	42.62	42.92

Die Base gibt kein schwerlösliches Pikrat.

Das Chlorhydrid krystallisiert in etwas blasser gelb gefärbten Nadeln als die freie Base und schmilzt bei 169° unter Zersetzung. Es zerfällt schon durch heißen Alkohol in seine Komponenten.

Für die Erkenntnis der Konstitution des gelben Nebenkörpers schien mir die Feststellung seines Einwirkungsprodukts mit salpetriger Säure und dessen Reduktionsprodukts durch Zinkstaub sehr wichtig und bequem zu sein. Darum ging ich den bereits von Freund eingeschlagenen Weg neuerdings. Während Freund jedoch mit der Diazotierungsvorschrift von Graebe und Schestakov¹ eine fast quantitative Ausbeute erzielt hatte, kam ich mit ihr bei meinen Versuchen nicht zu diesem Ziele. Obwohl ich das Ausgangsmaterial in sehr feiner Verteilung herstellte und die Reaktion durch vielstündiges Rühren unterstützte, erhielt ich so nur eine Ausbeute von 2% der angewendeten Menge Ausgangssubstanz. Daran mag die vielleicht doch noch immer zu grobe Verteilung schuld gewesen sein.

Durch Ausführung der Reaktion in gekühlter Eisessiglösung gelang es mir dagegen, zu dem von Freund erhaltenen phenolartigen Produkte in guter Ausbeute zu kommen, wobei ich aber die doppelte berechnete Menge Natriumnitrit verbrauchte.

0.5 g gelbe Base wurden in 100 cm^3 Eisessig kalt gelöst und mit Eiswasser gekühlt. Tropfenweise wurde nun zehnprozentige Nitritlösung zugesetzt. Erst nach Zusatz der doppelten berechneten Menge trat die Jodreaktion schnell ein.

a) Beim langsamen Erwärmen dieser Reaktionsflüssigkeit auf 65° begann die Gasentwicklung, wie sie bei der Diazotierung eines primären Amins auftritt, und auf Zusatz von 200 cm^3 Wasser schieden sich gelbe Flocken aus, welche sich, wie schon Freund beobachtet hatte, in kalter 2 *n*-Kalilauge fast völlig mit blutroter Farbe lösten. Nach dem Ausfällen der reinen Lösung mit Salzsäure wurde die überstehende Flüssigkeit farblos. Ausbeute 0.45 g.

Bei schnellem Erhitzen über 65° war der von kalter 2 *n*-Kalilauge ungelöste Rest viel größer. (Darauf komme ich auf p. 543 M [61 S] zu sprechen.)

b) Wurde nach dem Zusatz der salpetrigen Säure, ohne vorher zu erwärmen, die Flüssigkeit mit 200 cm^3 Wasser

¹ Annalen, 284, 315 (1894).

versetzt, so fiel quantitativ die Ausgangssubstanz vom richtigen Schmelzpunkte 169° aus. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die salpetrige Säure auf andere Weise als bei einer Diazotierung einwirkt.

Das oben erhaltene alkalilösliche Produkt ist wohl die von Koenig's und Nef erhaltene »phenolartige Substanz« und deckt sich vollkommen mit dem von Freund durch salpetrige Säure erhaltenen Körper. Hinzuzufügen ist noch: Der Körper stellt gelbe, mikrokristallinische, kurze Nadeln vom Schmelzpunkte 365° dar. Er löst sich in Nitrobenzol, Essigester, Aceton wenig, in Äther, Benzol und Chloroform noch weniger, in Alkohol mäßig leicht, sehr leicht aber in diesem auf Zusatz einer Spur Alkali.

Eine beträchtliche Schwierigkeit bot die Trennung von dem immer, je nach den Bedingungen in sehr verschiedener Menge auftretenden Nebenprodukte, da dieses sich in allen versuchten Lösungsmitteln in annähernd gleichem Grade wie der »phenolartige Körper« löst und auch in kalter verdünnter Kalilauge merklich löslich ist. Die Trennung gelang mir erst dadurch, daß ich das Reaktionsprodukt wiederholt in sehr verdünnter kalter Kalilauge löste und mit verdünnter Salzsäure wieder ausfällte, bis die überstehende Flüssigkeit keine Fluoreszenz mehr zeigte. Das nach jedem Ausfällen abfiltrierte Produkt wurde mit heißem Wasser oftmals nachgewaschen. Das gereinigte Endprodukt war aber gelatinös und ließ sich aus Alkohol nur unbequem umkristallisieren, weil es sich erst in einer großen Menge heißen Alkohols löst und erst ausfällt, wenn die Lösung wieder auf ein sehr kleines Volum eingeeengt wird.

Im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet und darauf durch 8 Stunden auf 80° erhitzt, zeigte auch das gelatinöse Produkt keinen Gewichtsverlust.

I. 6.98 mg Substanz	gaben	15.06 mg CO_2	und	2.59 mg H_2O .
II. 6.635 mg	»	14.23 mg CO_2	»	2.66 mg H_2O .
III. 4.20 mg	»	8.98 mg CO_2	»	1.72 mg H_2O .
IV. 6.52 mg	»	13.85 mg CO_2	»	2.66 mg H_2O .
V. 2.17 mg	»	(bei $p = 745.5 \text{ mm}$ und $t = 25^{\circ}$)	$0.202 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$.	
VI. 5.16 mg	»	(» $p = 746 \text{ mm}$ und $t = 25^{\circ}$)	$0.480 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$.	

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_4$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	58·84	58·49	58·31	57·93	—	—	60·00
H	4·15	4·48	4·58	4·56	—	—	4·60
N	—	—	—	—	10·45	10·46	10·80

Die Substanz für die Analysen I und II war aus salzsaurer Lösung, für die Analysen III bis VI aus essigsaurer Lösung gewonnen. Ich konnte den Körper mit keinem in der Literatur angegebenen identifizieren. Am nächsten kamen seine Analysenzahlen der Formel $C_{13}H_{11}N_2O_4$.

Die Reduktion dieses alkalilöslichen Produkts, durch verschiedene Reduktionsmittel bewirkt, führte immer zu Akridin (beziehungsweise Dihydroakridin).

Reduktion des alkalilöslichen Körpers.

a) Reduktion durch Zinkstaubdestillation.

Beim Erhitzen des innigen Gemisches von 0·58 g Substanz mit 12 g Zinkstaub auf 300 bis 350° im Wasserstoffstrome ging zunächst eine ganz geringe Menge weißer krystallinischer Substanz über, welcher bald in reichlicher Menge eine gelbe, ebenfalls krystallinische folgte. Das Rohprodukt — 0·35 g — zeigte den Schmelzpunkt 156 bis 160°. (Freund beobachtete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 168 bis 172°.) Nach mehrtägigem Stehen an der Luft betrug der Schmelzpunkt nur mehr 95 bis 100°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol auf 105° stieg.

Sämtliche Eigenschaften dieses Körpers drängten zu einem Vergleiche mit Akridin:¹ Der Körper stellt farblose Nadelchen vom Schmelzpunkte 105° dar. Er löst sich wenig in kochendem Wasser, schmilzt darin und ist leicht mit dem Dampfe flüchtig. Er reizt zu Tränen und zum Niesen und ruft heftiges Brennen auf der Gesichtshaut hervor. In allen organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper leicht, in heißer verdünnter Salz-

¹ C. Graebe und H. Caro, *Annalen*. 158, 265 (1871): *Berl. Ber.*, 13, 99 (1880); A. Bernthsen und F. Bender, *Berl. Ber.*, 16, 1802 (1883).

säure zu einem in gelben Nadeln krystallisierenden Chlorhydrid. Die verdünnten Lösungen zeigen schöne blaue Fluoreszenz.

I. 8.84 mg Substanz gaben 28.16 mg CO₂ und 4.30 mg H₂O.

II. 8.53 mg Substanz gaben bei $p = 740.5 \text{ mm}$ und $t = 25^\circ$: $0.613 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₃ H ₉ N
	I	II	
C	86.80	—	87.10
H	5.44	—	5.08
N	—	8.13	7.90

Mischschmelzpunkt mit einem bei 106° schmelzenden Vergleichspräparat: 105 bis 106°. Unter dem Mikroskope gleiches Aussehen.

Vergleichsreaktionen: Die Chlorhydride geben beide:

orangefarbenes Bichromat,
gelbe HgCl₂-Doppelverbindung,
braunrotes Jod-Jodkalium-Additionsprodukt.

Dieses Resultat scheint durchaus nicht dem Ergebnisse zu widersprechen, welches Freund bei seiner Zinkstaubdestillation erhielt. Sein Produkt vom Schmelzpunkt 168 bis 172° ist wohl identisch mit Dihydroakridin,¹ welches bei 169° schmilzt. Ich erhielt ein Gemisch von Akridin und Dihydroakridin, welches bei 156 bis 160° schmolz und nachdem es mehrere Tage leicht bedeckt an der damals stark salzsäurehaltigen Laboratoriumsluft gestanden war, sich vollständig in Akridin umgewandelt hatte.

b) Reduktion durch Na-Amalgam.²

Die siedende Lösung von 0.162 g phenolartigen Körpers in 40 cm³ Alkohol wurde nach Maßgabe des Verbrauchs mit Stückchen zehnprozentigen Na-Amalgams versetzt. Schon nach einer halben Stunde hellte sich die anfangs blutrote Flüssigkeit

¹ C. Graebe und H. Caro, *Annalen*, 158, 265 (1871); A. Bernthsen und F. Bender, *Berl. Ber.*, 16, 1818 (1883).

² Jedenfalls würde die Anwendung von Natrium in Alkohol oder Amylalkohol schneller zum Ziele führen.

merklich auf und nach weiteren 2 Stunden war die Rotfärbung ganz verschwunden. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich langsam gelbliche Nadelchen aus, welche getrocknet den Schmelzpunkt 125 bis 135° zeigten. Nach mehrtägigem Stehen war der Schmelzpunkt auf 96 bis 100° gesunken. Einige Vergleichsreaktionen ergaben die Identität mit Akridin. Ausbeute 0.14 g.

c) Reduktion durch Zinn und Salzsäure.

In das siedende Gemisch von 30 g konzentrierter Salzsäure und 0.33 phenolartigen Körpers wurde granuliertes Zinn nach Maßgabe der Auflösung eingetragen. Die ungelöst auf der Flüssigkeit schwimmende Substanzkruste färbte sich allmählich bis schwarzbraun und nahm langsam in ihrer Menge ab. Nach 2 Stunden begannen sich an der unbenetzten Kolbenwandung immer höher wandernd gelbbraune Schüppchen abzuscheiden. Schließlich bedeckte sich das Kühlrohr innen mit weißen Nadelchen und Schüppchen. Nach 8 Stunden nahm die Menge des Ungelösten nicht mehr ab und die der weißen Kryställchen nicht mehr zu. Die Reaktion wurde nunmehr unterbrochen und der Kolbeninhalt heiß durch Glaswolle abgegossen. Die ungelöste Kruste gab mit Kalilauge verrieben keine Rotfärbung mehr, wurde aber nicht weiter untersucht.

Die Kryställchen aus dem Kühler zeigten getrocknet den Schmelzpunkt 133 bis 145°. Die Ausbeute daran betrug 0.10 g. Sie erwiesen sich zum größeren Teile als Dihydroakridin, da sie sich in verdünnter Salzsäure nur zum geringen Teile lösten. Von der Analyse des umkrystallisierten Reduktionsprodukts sah ich ab, weil es sich in jedem Punkte als identisch mit dem Reduktionsprodukt erwies, das die beiden vorgenannten Methoden geliefert hatten.

Der saure Kolbeninhalt gab mit Wasserdampf behandelt nichts ab. Durch Zink entzinnt und alkalisch gemacht, ging noch eine sehr geringe Menge Akridin über. Schließlich wurde der Kolbeninhalt mit Äther ausgeschüttelt, der eine stark gelbe Farbe mit schöner smaragdgrüner Fluoreszenz annahm. Zur Reinigung leitete ich in die trockene ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas ein. Sofort fiel das dunkelrote

Chlorhydrid aus, das abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen wurde. Bereits in ungetrocknetem Äther löst es sich merklich. Ausbeute 0·035 g Chlorhydrid. Auf die dunkelrote wässrige Lösung des Chlorhydrids wirkt salpetrige Säure ein, doch habe ich diese Reaktion noch nicht weiter verfolgt. In kochendem Wasser scheint sich die Base zu zersetzen, weil ich im kondensierten Dampfe Akridin nachweisen konnte. Ich habe die — gelb gefärbte — Base bisher weder analysiert noch eingehendere Versuche mit ihr angestellt.

Durch obige Reduktionen war über den phenolartigen Körper eine enge Beziehung der gelben Freund'schen Base zu Akridin gefunden. Nunmehr untersuchte ich das Verhalten der gelben Base selbst gegenüber Reduktionsmitteln und gelangte hier direkt zum Akridin.

Reduktion der gelben Base vom Schmelzpunkt 169°.

a) Reduktion durch Zinkstaubdestillation.

Durch Erhitzen des Gemisches von 0·86 g Substanz und 10 g Zinkwolle + Zinkstaub auf 300 bis 350° im Wasserstoffstrome erhielt ich in einer Ausbeute von 0·49 g = 62% ein Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 79 bis 81°, das sich gereinigt als identisch mit Akridin erwies.

b) Reduktion durch Na-Amalgam.

0·49 g Substanz wurden in 50 cm³ Alkohol durch zehnprozentiges Natriumamalgam binnen 3 Stunden reduziert, der Alkohol darauf bis auf 10 cm³ abdestilliert; durch die fünffache Menge Wasser wurde ein gelblicher flockiger Niederschlag abgeschieden. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet, zeigte er den Schmelzpunkt 85 bis 93°, der sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 104 bis 105° erhöhte. Auch die Vergleichsreaktionen ergaben Identität mit Akridin.

Den so gefundenen konstitutionellen Zusammenhang zwischen der gelben Freund'schen Base und dem Akridin bestätigten folgende Beobachtungen:

Beim Versuche, durch Azetylieren mittels Essigsäureanhydrid einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob das

Stickstoffatom der gelben Base primär, sekundär oder tertiär sei, erhielt ich anstatt einer Acetylverbindung quantitativ Akridon, später sogar schon durch kochende 1:10 verdünnte Essigsäure.

- I. 6·925 *mg* Substanz gaben 20·33 *mg* CO_2 und 3·05 *mg* H_2O .
 II. 4·19 *mg* Substanz gaben bei $p = 743$ *mm* und $t = 25\cdot5^\circ$: 0·279 *cm*³ N_2 .

In 100 Teilen:

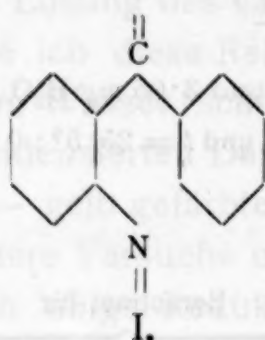
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{13}H_9NO$ Akridon	$C_{15}H_{11}NO_2$ Acetylpr.
C	80·07	—	80·00	75·95
H	4·93	—	4·61	4·68
N	—	7·44	7·18	5·91

Alle Eigenschaften, darunter die prachtvoll blauviolette Fluoreszenz der Lösungen des Körpers, die Löslichkeit in alkoholischer Kalilauge mit orangeroter Farbe, der Mischschmelzpunkt mit einem aus Akridin dargestellten Vergleichspräparat und die Reduktion zu Akridin setzten die Identität des Körpers mit Akridon außer Zweifel.

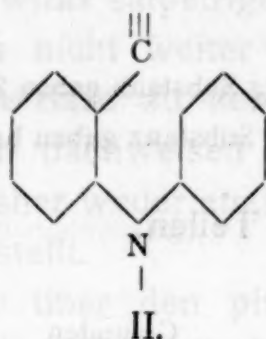
Desgleichen erwies sich das bei der Behandlung der gelben Freund'schen Base mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung entstehende Nebenprodukt (siehe p. 537 M [55 S]) als Akridon.

Auch das in siedender salzsaurer Lösung durch gasförmige salpetrige Säure auftretende Nebenprodukt war Akridon: Zur siedenden Lösung von 1·6 *g* der gelben Base in 6 *g* konzentrierter Salzsäure und 70 *cm*³ Wasser wurden 1 *g* Natriumnitrit (im Überschusse genommen, weil N_2O_3 entweicht) in zehnprozentiger Lösung zutropfen gelassen. Sogleich nach jedem Tropfen fiel ein braungelber Niederschlag aus, der in verdünnter Kalilauge nur ungefähr zur Hälfte löslich war. Aus dieser Lösung schied Salzsäure das bereits besprochene phenolartige Produkt aus. Der ungelöste Anteil war gelbbraun und mikrokristallinisch und erwies sich nach wiederholtem Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure als identisch mit Akridon. Ausbeute 0·60 *g*.

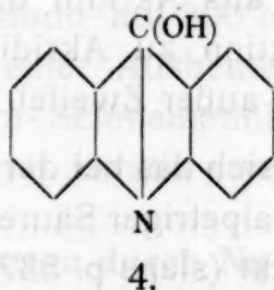
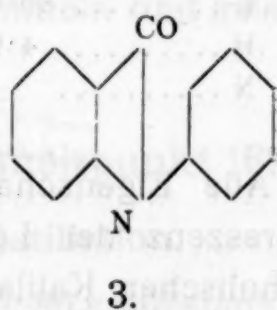
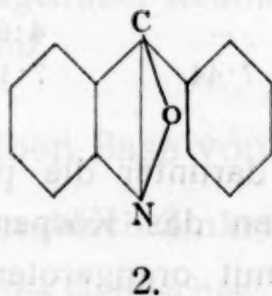
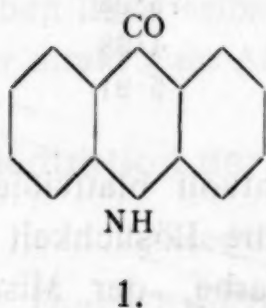
Den oben aufgedeckten konstitutionellen Zusammenhang der gelben Freund'schen Base mit Akridin drücken folgende beiden Formeltypen aus:



und



Diesen entsprechen auf Grund der Formel $C_{13}H_9NO$:



Von den 4 Substanzen der Formel $C_{13}H_9NO$ entfallen

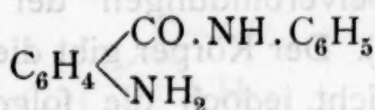
1. Akridon ¹ und
2. *Iz*-Phenylanthranil (*Iz*-Phenyl-benz- β, γ -isoxazol) ² als bereits bekannte, von der gelben Freund'schen Base ganz verschiedene Körper. Hingegen ist
3. *N*-Phenylanthranil

¹ C. Graebe und K. Lagodzinski, Berl. Ber., 25, 1734 (1892); A. Pietet und E. Patry, Berl. Ber., 26, 1965 (1893); W. Staedel, Berl. Ber., 27, 3364 (1894); C. Graebe und F. Ullmann, Annalen, 291, 15 (1896).

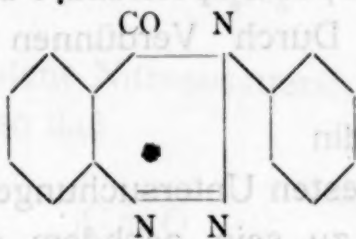
² Sven Lindberg, Berl. Ber., 36, 1615 (1903); Berl. Ber., 36, 3650; E. Bamberger, Berl. Ber., 42, 1716 (1909); E. Bamberger und Sven Lindberg, Berl. Ber., 42, 1723; bezüglich Nomenklatur vgl. Bamberger, Berl. Ber., 42, 1674 und Berl. Ber., 42, 1623.

bisher noch nicht dargestellt worden, trotzdem es an Versuchen dazu nicht fehlte. So versuchten König und Reissert¹ aus dem schon von Pictet und Gouset² dargestellten

o-Aminobenzanilid



über das Phentriazin der Formel



zum *N*-Phenylanthranil zu gelangen, doch verlief der Versuch erfolglos. Ebenso wenig ist bis jetzt die Anhydrierung der *N*-Phenylanthranilsäure gelungen. Das steht im Einklang damit, daß bisher die Anthranilsäure selbst auch nicht anhydriert werden konnte.³ Immerhin mag die Anhydrierung ihres *N*-Phenylderivats durchführbar sein im Hinblick darauf, daß Anschütz, Schmidt und Greifenberg⁴ die *N*-Acetyl-anthranilsäure in Acetylanthranil übergeführt haben. Auch die Möglichkeit, durch direkte Synthese vom Anthranil zum *N*-Phenylanthranil zu gelangen, ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil eine Anzahl von *N*-substituierten Abkömmlingen schon bekannt ist (welche allerdings E. Bamberger, gegenwärtig wohl der beste Kenner des Anthranils, nicht als direkte Derivate auffaßt⁵ und zwar mit Benzoyl, Acetyl und Formyl substituiert. Diesen schlosse sich Phenyl als zwar schwächer an den *N* strebender Substituent an.

Für die Identität der gelben Freund'schen Base mit *N*-Phenylanthranil sprechen auch die Eigenschaften des Körpers,

¹ Berl. Ber., 32, 790 (1899); R., Berl. Ber., 32, 1161 (1899).

² Zblt. 1897, I, 413.

³ Anschütz, Schmidt, Greifenberg, Berl. Ber., 35, 3476 (1902); Mohr und Köhler, 40, 998 (1907).

⁴ L. c.

⁵ E. Bamberger, Berl. Ber., 36, 821 (1903); Berl. Ber., 42, 1651 (1909).

welche auf ein Diphenylaminderivat hinweisen, so die sehr leichte Hydrolysierbarkeit des Chlorhydrids, dann die gelbe Farbe der HgCl_2 -Doppelverbindung analog denen des Mono- und Dimethylaminobenzaldehyds¹ und Akridins gegenüber den weißen HgCl_2 -Doppelverbindungen der *Iz*-Anthranilderivate (siehe Tabelle p. 548). Der Körper gibt die bekannte Diphenylaminreaktion zwar nicht, jedoch die folgende, welche an sie erinnert. In konzentrierter Schwefelsäure tritt grüne Fluoreszenz ein. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu dieser Lösung färbt sie sich purpurrot. Durch Verdünnen verschwindet diese Färbung.

4. meso-Oxyakridin

scheint durch die neuesten Untersuchungen von A. Kliegl und A. Fehrle² entdeckt zu sein, nachdem es »bisher für unbeständig und nicht isolierbar gehalten worden ist.« Leider ist bisher nur ein kurzer Auszug eines Vortrags über diese Arbeit erschienen, der mir nicht erlaubt, einen Vergleich zwischen dem Akridol und dem Freund'schen Körper zu treffen. Die in der angezogenen Stelle erwähnte Umlagerung zu Akridon durch Essigsäureanhydrid findet auch bei dem hier vorliegenden Körper statt, doch spricht dessen Unlöslichkeit in Alkalien gegen den phenolartigen Charakter, welchen die Identität mit Akridol verlangt. Daher neige ich der Strukturformel 3 zu.

Angenommen, die gelbe Freund'sche Base sei tatsächlich identisch mit *N*-Phenylanthranil, so wäre ihre Bildung neben *o*-Nitrodiphenylmethan bei der Kondensation von Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid mit Aluminiumchlorid etwa folgendermaßen zu erklären:

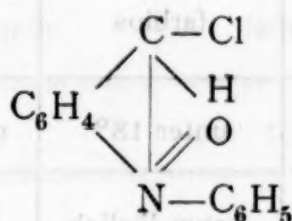
Bei dem, wie eingangs erwähnt, möglichst stürmisch geleiteten Reaktionsverlaufe tritt alles verfügbare Benzolaluminiumchlorid, weil gleichzeitig, förmlich unter Druck in Reaktion und greift daher das *o*-Nitrobenzylchlorid auch am *N*-Atome an,³ wo

¹ G. Heller, Berl. Ber., 36, 4185 (1903); E. Bamberger, Berl. Ber. 37, 966 (1904).

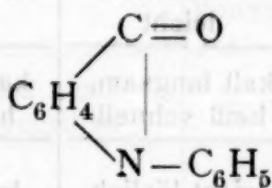
² A. Kliegl und A. Fehrle, Chem. Ztg., 1913, p. 1006.

³ Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt verdanke ich die Mitteilung, daß ein Fall von Kondensation von C an N durch Aluminiumchlorid von R. Stümmer im Prager deutschen Universitätslaboratorium tatsächlich beobachtet worden ist. Monatshefte für Chemie, 28, 411 (1907).

mit Hilfe der *o*-ständigen Chlorbenzylgruppe aus der Nitrogruppe sehr leicht die reaktionsfähigere Pseudonitrogruppe gebildet wird. Es entstünde so die Zwischenverbindung



jedoch der noch vorhandene Nitrososauerstoff oxydiert sofort die Chlorbenzylgruppe,¹ so daß



N-Phenylanthranil entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, tritt unter den Kondensationsprodukten von Benzol, *o*-Nitrobenzylchlorid und Aluminiumchlorid auch Akridin auf. Die Ausbeute richtet sich ganz nach den Reaktionsbedingungen: »Wird das Gemisch von Benzol, *o*-Nitrobenzylchlorid und Aluminiumchlorid direkt erwärmt, so können aus dem übergegangenen *o*-Nitrodiphenylmethan durch konzentrierte Salzsäure bis zu 8% Akridin extrahiert werden. Arbeitet man dagegen nach dem Vorschlage W. Staedel's² in der Kälte, so wird nur sehr wenig Akridin gebildet (etwa 2%)«. ³ Das Auftreten des Akridins könnte nun, im Hinblick auf seine vorerwähnte (p. 548) enge Beziehung zu der gelben Freund'schen Base als ein Beweis für den Eintritt der Diphenylaminbindung (und somit für die Gültigkeit der Strukturformel des *N*-Phenylanthranils) angesehen werden. Nach

¹ Bezüglich der hier angenommenen intramolekularen Oxydation weise ich auf die schöne Arbeit R. Scholls hin (Monatshefte für Chemie, 34, 1011 [1913]), worin der genannte Forscher den Mechanismus derartiger Umlagerungen — durch Kalilauge bewirkt — klarlegt und eine umfangreiche bezügliche Literatur angibt. Siehe auch ³.

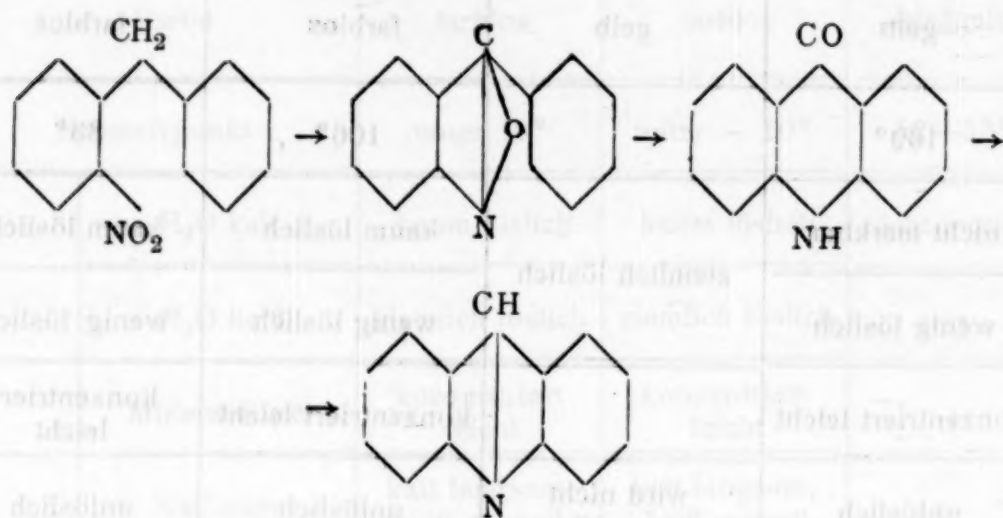
² Annalen, 283, 157 (1894).

³ O. Fischer, Berl. Ber., 28, 1335 (1895).

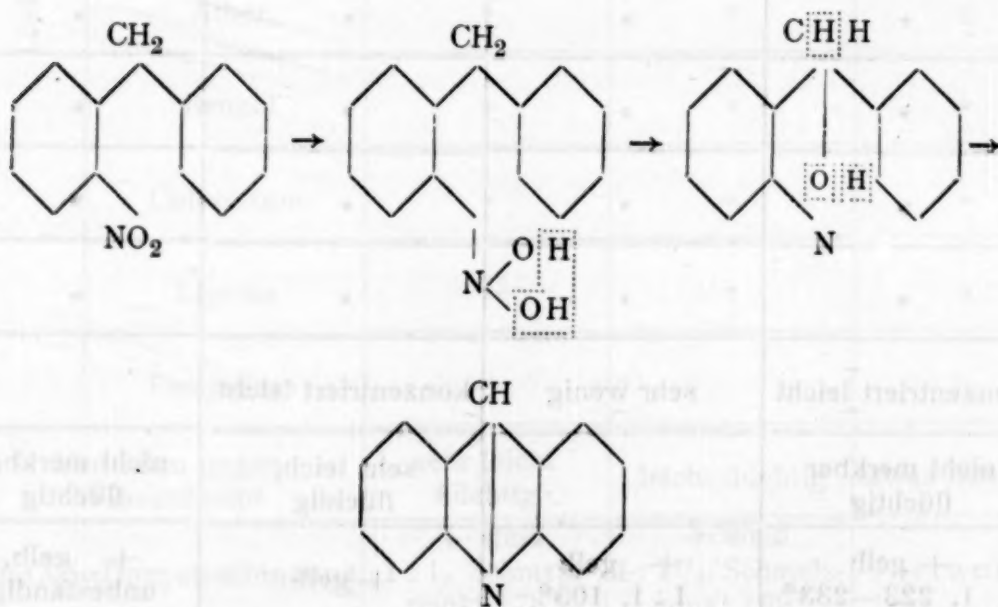
		Anthranil	Iz-CH ₃ -Anthranil	Iz-Phenyl-anthranil
Farbe		farblos	farblos	blaßgelb
Schmelzpunkt		unter 18°	unter — 10°	52—53°
Löslichkeit in	H ₂ O kalt	kaum löslich	kaum löslich	nicht merkbar
	H ₂ O heiß	ziemlich löslich	ziemlich löslich	„
	Mineralsäure	konzentriert leicht	konzentriert leicht	„
	Kalilauge	kalt langsam, heiß schnell	kalt langsam, heiß schnell	„
	Alkohol	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
	Äther	„	„	„
	Benzol	„	„	„
	Chloroform	„	„	„
	Ligroin	„	„	„
	Essigsäure	„	„	„
Verhalten gegen Wasserdampf		sehr leicht flüchtig	leicht flüchtig	etwas flüchtig
HgCl ₂ =Doppelverbindung		+ weiß 1 : 1, Schmelzpunkt 178°	+ weiß 1 : 1 1/2, Schmelzpunkt 169°	+ weiß
Acetylverbindung		+	+	+
Pikrat		+	+	+ gelb
PtCl ₄ =Doppelverbindung		+ gelb, leicht zersetzt	+ schwachgelblich	„
CaCl ₂ =Doppelverbindung		+ weiß, wasserlöslich	„	„

Base vom Schmelzpunkt 169°	Mono- und Dimethyl- <i>o</i> -amino- benzaldehyd	Akridin	Base vom Schmelzpunkt 83°
gelb	gelb	farblos	farblos
169°		106°	83°
nicht merkbar	ziemlich löslich	kaum löslich	kaum löslich
wenig löslich		wenig löslich	wenig löslich
konzentriert leicht		konzentriert leicht	konzentriert leicht
unlöslich	wird nicht angegriffen	unlöslich	unlöslich
leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»
konzentriert leicht	sehr wenig	konzentriert leicht	
nicht merkbar flüchtig		sehr leich, flüchtig	nicht merkbar flüchtig
+ gelb 1 : 1, 223–233°	+ gelb 1 : 1, 105°	+ gelb	+ gelb, unbeständig
—			+ weiß, 213°
		+ rot	
	+ quittengelb	+ gelb	
+ weiß, wasser- löslich			

den Beobachtungen A. Kliegl's¹ kann jedoch das Akridin über über *Iz*-Phenylanthranil und Akridon aus dem *o*-Nitrodiphenylmethan entstehen:



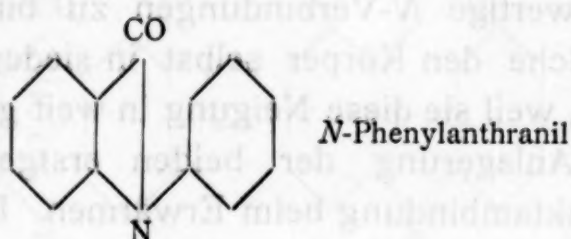
Man kann es auch folgendermaßen daraus entstanden denken:



Es dürfte daher auch in dieser Kondensation sein direkter Abkömmling sein. Die je nach den Arbeitsbedingungen wechselnde Ausbeute bewiese dann nur, daß es sich nicht erst beim Übertreiben des *o*-Nitrodiphenylmethans bildet. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß Akridin zum Teile auch aus der gelben Base entsteht.

¹ Berl. Ber., 42, 591 (1909).

Die durch alle bisherigen Feststellungen (Analyse, Eigenschaften, Reduktionen usw.) wahrscheinlich erscheinende Strukturformel der gelben Base



erweist natürlich ihre Brauchbarkeit nur dann, wenn von ihr ausgehend, Licht in folgende noch unaufgeklärte Fragen gebracht wird:

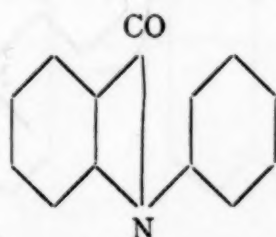
1. Die Umlagerung des gelben Körpers zu Akridon, welche durch $NOOH$ und CH_3COOH , nicht aber durch HCl bewirkt werden kann.

2. Die Konstitution des phenolartigen Körpers und seine Beziehung zu Akridon.

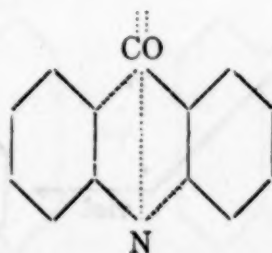
3. Die Reaktion der gelben Base mit salpetriger Säure in siedender alkoholischer Lösung.

Diese Fragen glaube ich im folgenden auf Grund der angenommenen Formel beantworten zu können:

1. Ein Körper mit der Strukturformel

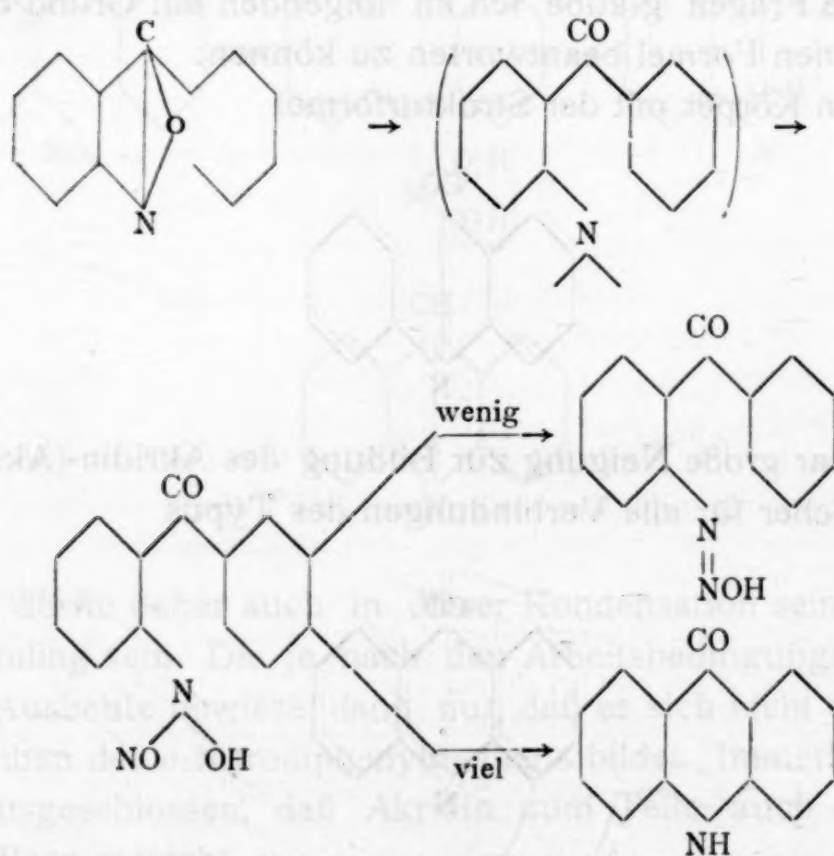


hat offenbar große Neigung zur Bildung des Akridin-(Akridon-)rings, welcher für alle Verbindungen des Typus



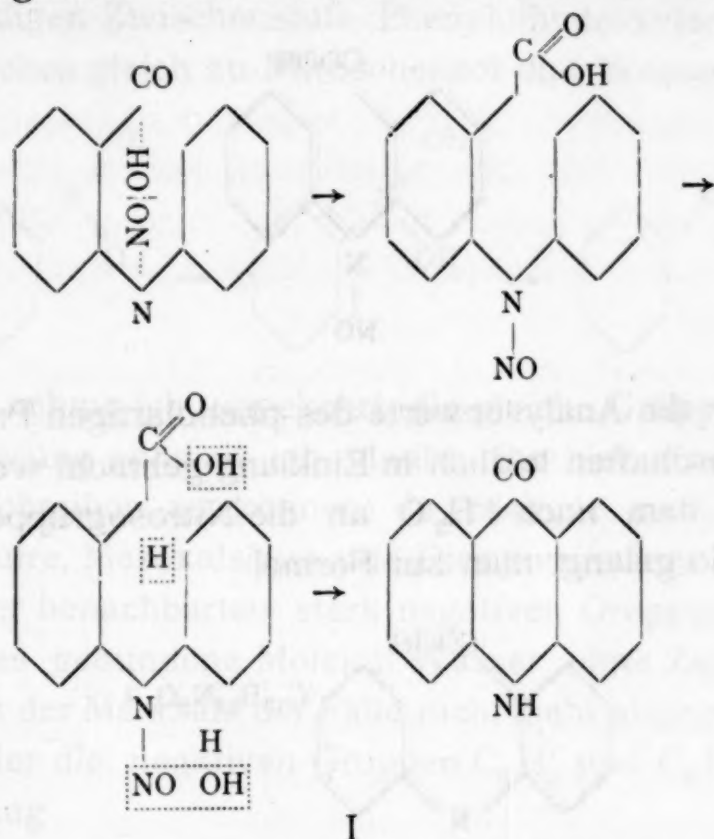
die beständigste erreichbare Form darstellt. Und zwar ist die Angriffsstelle an diesem Körper seine schwache Laktambindung.

Ob er nun mit den von mir benützten Reagenzien leicht reagiert, hängt von deren Fähigkeit ab, diese Bindung zu sprengen. Dies vermögen salpetrige Säure und Essigsäure wegen ihrer Neigung, dreiwertige *N*-Verbindungen zu bilden, nicht aber Salzsäure, welche den Körper selbst in siedender Lösung unverändert läßt, weil sie diese Neigung in weit geringerem Grade besitzt. Die Anlagerung der beiden erstgenannten Säuren sprengt die Laktambindung beim Erwärmen. Die so gebildete *N*-Nitrosophenylanthranilsäure (beziehungsweise *N*-Acetylphenylanthranilsäure) strebt in das stabilere Akridon überzugehen. Jedoch erhält erst bei noch stärkerem Erwärmen die Neigung zum Ringschlusse das Übergewicht über die vorhandenen Bindekräfte. Den Versuch, ob der Ringschluß durch ein stark wasserentziehendes Mittel schon in der Kälte bewirkt werden kann, wie E. Bamberger¹ beim *Iz*-Phenylanthranil beobachtet hat, habe ich noch nicht gemacht. Dort verläuft die Einwirkung von Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure nach dem genannten Autor unter Eiskühlung nach dem Schema:

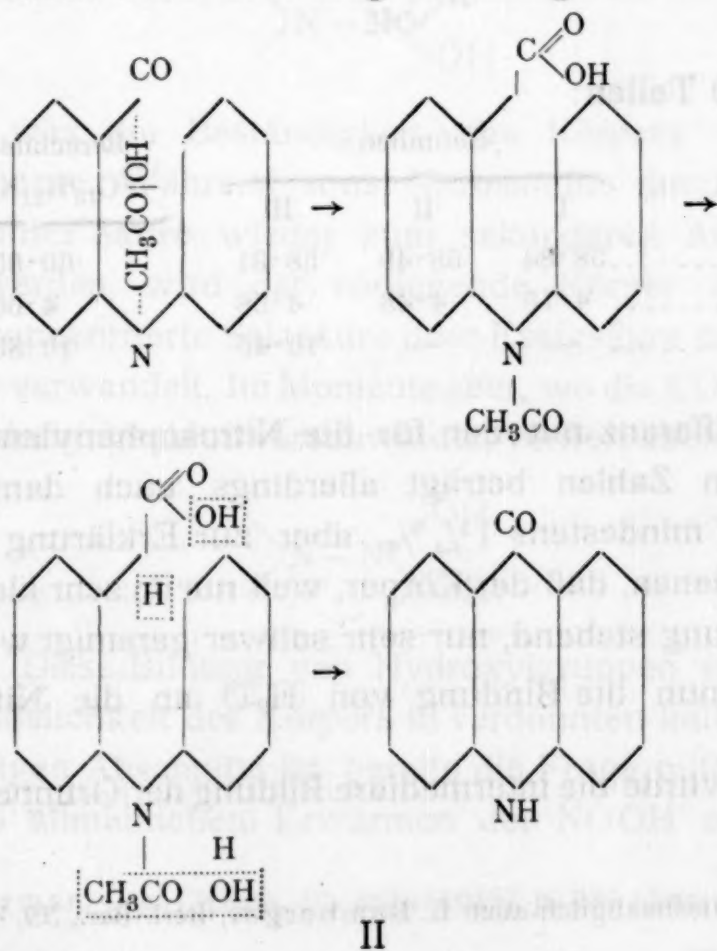


¹ Berl. 42, 1718 (1909).

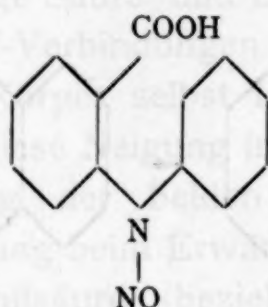
Hier nehme ich den Verlauf der Einwirkung von Natriumnitrit + Essigsäure oder Salzsäure unter Erwärmen folgendermaßen an:



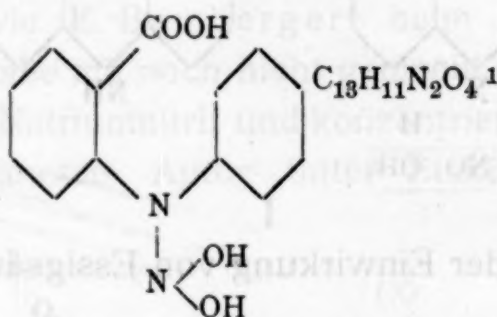
Den Verlauf der Einwirkung von Essigsäure allein:



2. Mit der in I als Reaktionsphase angenommenen Nitroso-phenylanthranilsäure



können nun die Analysenwerte des phenolartigen Produkts und seine Eigenschaften leidlich in Einklang gebracht werden, wenn man außer dem noch $1\text{H}_2\text{O}$ an die Nitrosogruppe gebunden annimmt: So gelangt man zur Formel



In 100 Teilen:

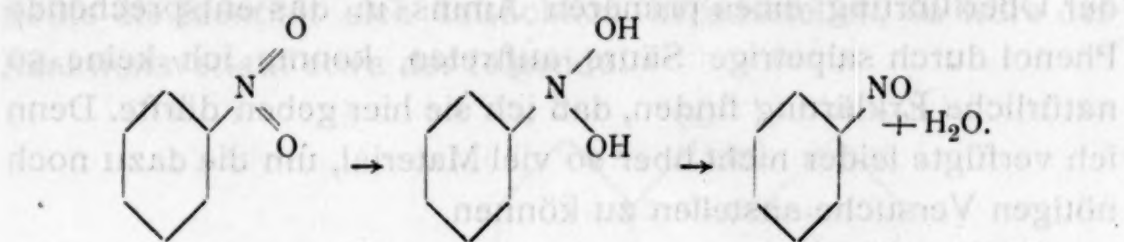
	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$
	I	II	III	
C	58·84	58·49	58·31	60·00
H	4·15	4·48	4·58	4·60
N	—	—	10·45	10·80

Die Differenz mit den für die Nitroso-phenylanthranilsäure berechneten Zahlen beträgt allerdings auch dann noch im Kohlenstoff mindestens $1\frac{1}{4}\%$, aber zur Erklärung dafür kann vielleicht dienen, daß der Körper, weil nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung stehend, nur sehr schwer gereinigt werden kann.

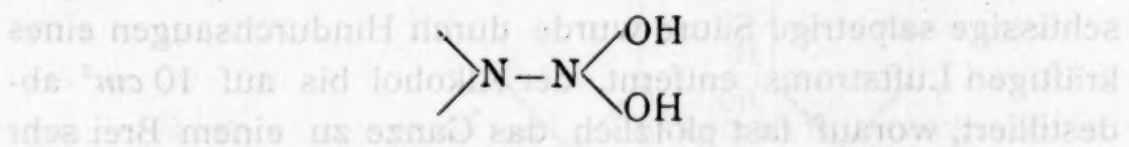
Was nun die Bindung von H_2O an die Nitrosogruppe betrifft, so wurde die intermediäre Bildung der Gruppe $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

¹ Vgl. diesbezüglich auch E. Bamberger, Berl. Ber., 39, 4253 (1906).

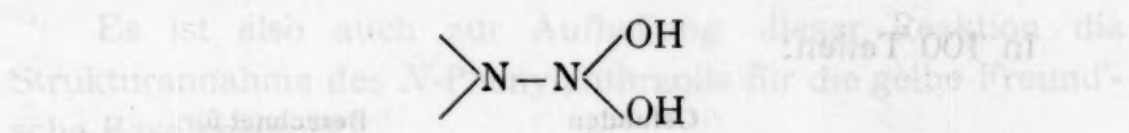
z. B. zur Erklärung des Reduktionsverlaufs Nitrobenzol \rightarrow Anilin herangezogen: ¹ Daß nämlich Nitrobenzol zunächst zu der sehr unbeständigen Zwischenstufe Phenyldihydroxylamin reduziert wird, welches gleich zu Nitrosobenzol und Wasser zerfällt:



Hier nehme ich umgekehrt die gleiche Gruppierung durch Hydratisierung an, weil ich glaube, ihr hier eine viel festere Form zuschreiben zu können: In Analogie zu Chloralhydrat, Glyoxylsäure, Mesoxalsäure und Dioxyweinsäure — wo ja der Einfluß der benachbarten stark negativen Gruppen so mächtig ist, daß das gebundene Molekül Wasser ohne Zersetzung des Trägers in der Mehrzahl der Fälle nicht mehr abgegeben wird — bringen hier die negativen Gruppen C_6H_5 und C_6H_4COOH die Gruppierung



zustande, was die Beständigkeit des Körpers verständlich machen könnte. Während sonst Nitrosamine durch Erwärmen mit verdünnter Säure wieder zum sekundären Amin zurückgebildet werden, wird der vorliegende Körper auch durch siedende konzentrierte Salzsäure oder Essigsäure nur zum Teil in Akridon verwandelt. Im Momente aber, wo die $COOH$ -Gruppe durch Akridonringschluß verschwindet, verliert auch die Gruppe



ihren Halt. Diese Bildung von Hydroxylgruppen stimmt auch zur Leichtlöslichkeit des Körpers in verdünnten kalten Alkalien.

Im obigen Abschnitte ist bereits die Frage mitbeantwortet, warum bei allmählichem Erwärmen der $NOOH$ enthaltenden

¹ Holleman, Org. Chemie, 10. Aufl. (1912), p. 335 oben.

Reaktionsflüssigkeit fast nur »phenolartiger Körper«, bei raschem stärkeren Erhitzen jedoch daneben viel Akridon entsteht.

Für die auffällige Erscheinung, daß die Bildung des »phenolartigen Körpers« unter Umständen verläuft, welche sonst bei der Überführung eines primären Amins in das entsprechende Phenol durch salpetrige Säure auftreten, konnte ich keine so natürliche Erklärung finden, daß ich sie hier geben dürfte. Denn ich verfügte leider nicht über so viel Material, um die dazu noch nötigen Versuche anstellen zu können.

3. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die gelbe Freund'sche Base in siedender alkoholischer Lösung.

In die siedende Lösung von 0.51 g Substanz in 30 cm³ 96%igem Alkohol wurde gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge keinen Niederschlag mehr gab, sondern sich rot färbte. Dauer der Einwirkung 15 Minuten. Die Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter abgossen und erkalten gelassen. Dabei schieden sich braungelbe bis zu 2 cm lange Nadeln in sehr kleiner Menge ab. Ich habe diese Krystalle noch nicht untersucht. Die überschüssige salpetrige Säure wurde durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstroms entfernt, der Alkohol bis auf 10 cm³ abdestilliert, worauf fast plötzlich das Ganze zu einem Brei sehr feiner, glänzend gelber Nadelchen erstarrte. Ausbeute 0.42 g. Das Produkt zeigte getrocknet den Schmelzpunkt 223 bis 233° unter Dunkelfärbung. Es ist in verdünnter Kalilauge mäßig leicht löslich, ebenso in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem.

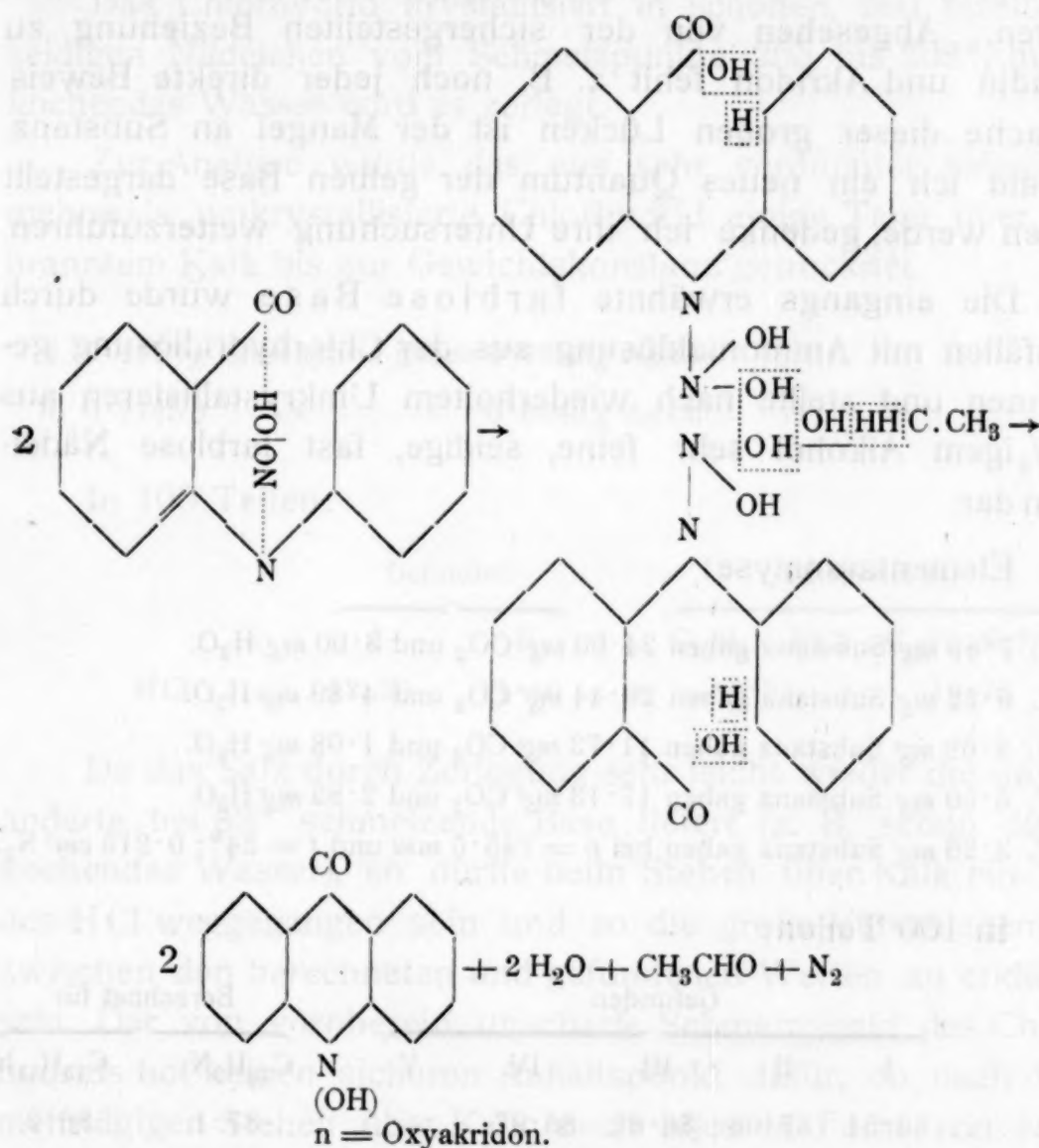
- I. 7.36 mg Substanz gaben 19.89 mg CO₂ und 2.83 mg H₂O.
- II. 9.79 mg Substanz gaben bei $p = 745 \text{ mm}$ und $t = 25^\circ$: 0.598 cm³ N₂.¹
- III. 11.30 mg Substanz gaben bei $p = 745 \text{ mm}$ und $t = 25^\circ$: 0.696 cm³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₁₃ H ₉ NO ₂
C	73.70	—	—	73.90
H	4.30	—	—	4.31
N	—	6.83	6.91	6.63

¹ Ausgeführt von Dr. B. Bregant.

Auf Grund dieser Analysenzahlen ist die Identität mit dem jüngst von A. Kliegl und A. Fehrle¹ dargestellten *N*-Oxyakridon nicht ausgeschlossen. Die Entscheidung darüber wird wohl der ausführliche Bericht der beiden Forscher bringen. Sollte die Identität sich tatsächlich herausstellen, so wäre der Reaktionsverlauf etwa der folgende:



Es ist also auch zur Aufhellung dieser Reaktion die Strukturannahme des *N*-Phenylanthranils für die gelbe Freund'sche Base geeignet.

Darin, daß keine der oft überraschenden Tatsachen, die mir im Laufe meiner Untersuchung des gelben Körpers vom Schmelzpunkte 169° begegneten, der Strukturannahme des *N*-Phenylanthranils direkt widerspricht, vielmehr diese die

¹ Chem. Ztg., 1913, p. 1006

einzigste ist, mit der ich alle bisherigen Beobachtungen unter einen Hut bringen kann, erblicke ich für diese Annahme zumindest einen Wahrscheinlichkeitsbeweis. Dem Körper jetzt schon die Bezeichnung *N*-Phenylanthranil zu geben, hindert mich das Bewußtsein, öfter zu gewagten Überlegungen gegriffen zu haben, die noch der Bestätigung durch weitere Tatsachen harren. Abgesehen von der sichergestellten Beziehung zu Akridin und Akridon fehlt z. B. noch jeder direkte Beweis Ursache dieser großen Lücken ist der Mangel an Substanz. Sobald ich ein neues Quantum der gelben Base dargestellt haben werde, gedenke ich ihre Untersuchung weiterzuführen.

Die eingangs erwähnte farblose Base wurde durch Ausfällen mit Ammoniaklösung aus der Chlorhydridlösung gewonnen und stellte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol sehr feine, seidige, fast farblose Nadelchen dar.

Elementaranalyse:

- I. 7.85 mg Substanz gaben 24.90 mg CO₂ und 3.90 mg H₂O.
- II. 9.22 mg Substanz gaben 29.44 mg CO₂ und 4.89 mg H₂O.
- III. 3.69 mg Substanz gaben 11.73 mg CO₂ und 1.98 mg H₂O.
- IV. 5.59 mg Substanz gaben 17.13 mg CO₂ und 2.83 mg H₂O.
- V. 3.26 mg Substanz gaben bei $p = 745.5 \text{ mm}$ und $t = 24^\circ$: $0.215 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	C ₁₃ H ₉ N	C ₁₃ H ₁₁ N
C	86.51	87.06	86.62	86.97	—	87.1	86.2
H	5.56	5.94	6.01	5.66	—	5.0	6.1
N	—	—	—	—	7.44	7.9	7.7

Diese Analysenzahlen sprechen unter Zugrundelegung von C₁₃N.... am ehesten für C₁₃H₁₁N.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem wenig (krystallisiert daraus in farblosen Nadeln), leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Die Base gibt kein schwerlösliches Pikrat. Mit Essigsäureanhydrid

erhitzt, bildet sie eine Acetylverbindung, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 212 bis 213°. In alkoholischer Lösung entsteht mit $HgCl_2$ eine gelbe Doppelverbindung, welche im direkten Sonnenlichte rasch dunkel wird, im Dunkel aufbewahrt aber beständig ist.

Das Chlorhydrid krystallisiert in schönen, fast farblosen, seidigen Nadelchen vom Schmelzpunkte 205 bis 208°, durch kochendes Wasser wird es zerlegt.

Zur Analyse wurde das aus sehr verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisierte Chlorhydrid einige Tage über gebranntem Kalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0.1758 g Chlorhydrid gaben 0.0850 g Ag Cl.

II. 0.2105 g » » 0.0948 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{13}H_9N.HCl$	$C_{13}H_{11}N.HCl$
HCl	12.30	11.46	16.92	16.76

Da das Salz durch Zerlegung sehr leicht wieder die unveränderte bei 83° schmelzende Base liefert (z. B. schon durch kochendes Wasser), so dürfte beim Stehen über Kalk ein Teil des HCl weggegangen sein und so die große Verschiedenheit zwischen den berechneten und gefundenen Werten zu erklären sein. Der von vornherein unscharfe Schmelzpunkt des Chlorhydrids bot keinen sicheren Anhaltspunkt dafür, ob nach dem mehrtägigen Stehen über Kalk noch alles in Form von salzsaurem Salz vorhanden sei.

Das Sulfat ist schwer löslich in heißer sehr verdünnter Schwefelsäure und dadurch leicht von dem Sulfat der gelben Freund'schen Base zu trennen.

Ich konnte die farblose bei 83° schmelzende Base mit keinem der in der Literatur beschriebenen Körper identifizieren. Der Mangel an Beobachtungstatsachen erlaubt mir auch nicht, eine bestimmte Vermutung über die Struktur dieser Verbindung aufzustellen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmidt meinen aufrichtigsten Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit welcher er mich jederzeit in der Ausführung dieser Arbeit unterstützte. Meinen verbindlichsten Dank spreche ich den beiden Herren Assistenten Dr. E. Philippi und Dr. B. Bregant dafür aus, daß sie mich in der Elementaranalyse nach Pregl unterwiesen und die Ausführung einzelner Analysen selbst übernahmen.

Zur Kenntnis der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre.

III. Mitteilung:

Das ternäre System: Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure

von

Robert Kremann und Richard Kropsch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 17 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.)

In der letzten Mitteilung hat der eine von uns gemeinsam mit H. Klein¹ über das ternäre System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure berichtet als eines ternären Teilsystems des quaternären Systems Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure.

Die Untersuchung eines weiteren Teilsystems Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure ist Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Von den drei binären Teilsystemen des ternären Systems ist das System Stearin—Palmitinsäure nach Untersuchungen von de Visser² und Levi-Malvano³ bekannt. Neu aufzunehmen waren die Systeme

Tristearin—Stearinsäure

Tristearin—Palmitinsäure.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

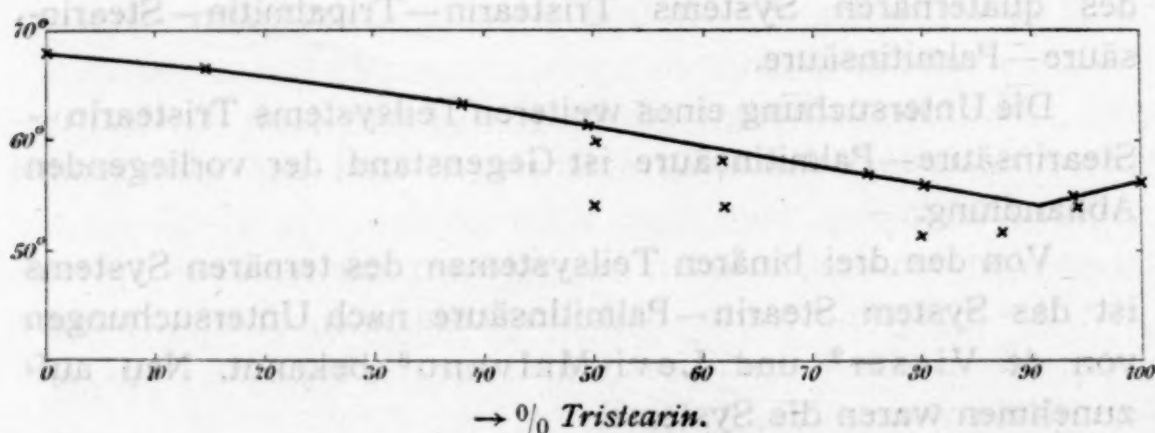
² Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 17, 182.

³ Gazz. chim. ital., 39, 313 (1909).

Wir werden zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse der beiden binären Systeme besprechen und dann die Untersuchungen über die Verhältnisse im ternären System. Die angewendete Methode der Festlegung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig war die bekannte, in den früheren Mitteilungen ausführlich dargelegte. Allgemein kann bemerkt werden, daß auch hier die Neigung zu Unterkühlung der Schmelzen eine außerordentlich große ist, so daß selbst beim stets angewendeten Impfen die Lage der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig meist lediglich aus dem Maximumpunkt der Zeitabkühlungskurven erschlossen werden konnte. Diese Neigung zur Unterkühlung ist meistens dann größer, wenn es sich um eine sekundäre eutektische Krystallisation handelt. Unter dem Vorbehalt, daß in einzelnen Fällen die Gleichgewichtstemperatur noch ein wenig tiefer liegen könne, geben jedoch unsere Versuche ein deutliches Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen im betrachteten ternären System.

I. Die binären Systeme: Tristearin—Stearinsäure, Tristearin—Palmitinsäure.

Die Verhältnisse im binären System Tristearin—Stearinsäure sind äußerst einfach, wie aus den in Tabelle 1 wieder-



Binäres System Tristearin—Stearinsäure.

Fig. 1.

gegebenen und in Fig. 1 dargestellten Versuchen hervorgeht.

Die beiden Stoffe bilden ein einfaches Eutektikum, das rund etwa bei 90% Tristearin und 54° liegen dürfte.

Tabelle 1.

Binäres System: Tristearin—Stearinsäure.

% Tristearin	Primäre	Sekundäre
	Krystallisation	
0	67·5 ¹	—
14·3	66·7, beziehungsweise 66·4	?
37·5	63·0 60·0	52, beziehungsweise 50·8
50·0	61·7	?
50·0	59·6	53·6
62·5	58·0	53·7
75·0	57·0	?
80·0	56·0	51·5
87·5	?	52·0
93·7	54·0, beziehungsweise 55·1	?
100	56·0 ²	—

Die sekundären Haltpunkte weisen im Maximum den Wert von 53·70 auf. Obschon sie nicht über das ganze Konzentrationsgebiet vorliegen, kann dies nicht als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß sich Mischkrystalle längs der beiden Schmelzlinien abscheiden, da es auch infolge der großen Neigung zur Unterkühlung zum scheinbaren Verschwinden dieser eutektischen Haltpunkte kommen kann (cf. II. Mitteilung).

Die Versuche im System Tristearin—Palmitinsäure sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 ersieht man ein ganz eigenartiges Verhalten. Die Schmelzkurve steigt von reinem Tristearin stark an, geht durch ein flaches Maximum bei zirka 7% Palmitin, weist bei zirka 16% ein schwach aus-

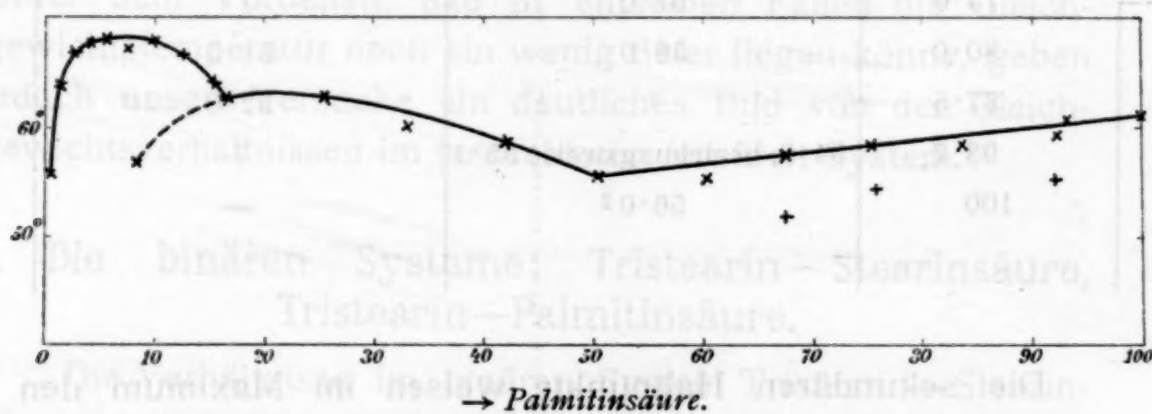
¹ Laut II. Mitteilung.² Laut I. Mitteilung.

geprägtes Eutektikum auf, verläuft bei steigendem Palmitinsäurezusatz durch ein flaches Stück (stark abgeflachtes Maximum), geht zu einem Eutektikum bei 50% Palmitinsäure und zirka 55.4° . Von diesem Punkt verläuft die Schmelzlinie der reinen Palmitinsäure stetig bis zum Schmelzpunkt der reinen Palmitinsäure. Man kann also auf die Existenz zweier Verbindungen schließen. Aus der Lage der Maxima bei zirka 7 und zirka 20% Palmitinsäure dürften die Verbindungen

4 Tristearin + 1 Palmitinsäure

1 Tristearin + 1 Palmitinsäure

vorliegen.



Binäres System: Tristearin—Palmitinsäure.

Fig. 2.

Das Eutektikum der tristearinreichen Verbindung und reinem Tristearin liegt ganz bei reinem Tristearin. Von den beiden anderen Eutektika liegt das zwischen beiden Verbindungen bei 16% Palmitinsäure und 63° , das zwischen der äquimolaren Verbindung und Palmitinsäure bei 50% Palmitinsäure und 55° . Die Haltpunkte der Eutektika wurden im Intervalle 50 bis 100% Palmitinsäure fast immer vorgefunden mit geringerer oder größerer Unterkühlung. Im Intervall 0 bis 50% Palmitinsäure wurden niemals eutektische Haltpunkte beobachtet.

Tabelle 2.
Binäres System: Tristearin—Palmitinsäure.

% Tristearin	Primärer maximaler Haltpunkt	II. Haltpunkt	% Tristearin	Primärer maximaler Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	56	nicht zu beobachten	58.4	58.5	nicht zu beobachten
99	62.0 63.9		50.0	55.4	54.4
98	67.0 67.6		41.5	56.6	nicht beobachtet
96.4	68.0 68.4		40.0	55.0	nicht beobachtet
95	68.0		33.5	56.0 56.8 57.5	50.0 51.6
92.5	67.0		25.0	58.0	54.7
92.0	57.0 ¹		16.8	58.7	nicht beobachtet
90.2	67 68.4		8.3	59.2	55
87.8	66.3 67.2		7.5	61.0	?
84.9	64.3		0.0	61.0	—
83.8	63.3 63.0				
75.0	63.3				
66.7	60.2				

Einmal wurde bei einer Mischung mit 92% Tristearin ein Punkt primärer Krystallisation bei 57° beobachtet. Der Punkt erweist sich als natürliche Verlängerung der Schmelzkurve der äquimolekularen Verbindung, dürfte also einen instabilen Punkt darstellen, bei dem genannte Verbindung als Bodenkörper vorliegt, während im Gleichgewicht eigentlich die höher schmelzende tristearinreichere Verbindung vorliegen müßte.

Dieses totale Fehlen der Haltpunkte im Konzentrationsintervall 0 bis 50% Palmitinsäure läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß im genannten Konzentrationsgebiet die beiden Verbindungen untereinander, beziehungsweise mit Tristearin, beziehungsweise Palmitinsäure teilweise oder vollständig feste Lösungen liefern.

¹ Instabiler Punkt.

II. Versuche im ternären System.

Der Gang der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in dem ternären System war der folgende: Es wurden einige Reihen solcher ternärer Mischungen untersucht, in denen das Verhältnis je zweier Stoffe konstant war und die Menge der konstant zusammengesetzten Mischung und der dritten Komponente wechselt. Man erhält dann eine Reihe quasibinärer Systeme, die ebenen, der Temperaturachse parallelen Schnitten durch die Raumfigur entsprechen (siehe Tabellen 3 bis 16). Es kamen folgende Mischungen zur Verwendung:

Tabelle und Figur Nr.	3	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{14.3}{85.7}$	mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure, entsprechend Schnitt	$I_1 P$ der Raumfigur
	4	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{37.5}{62.5}$		$I_2 P$ der Raumfigur
	5	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50}$		$I_7 P$ der Raumfigur
	6	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{62.5}{37.5}$		$I_3 P$ der Raumfigur
	7	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{75.0}{25}$		$I_4 P$ der Raumfigur
	8	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20}$		$I_6 P$ der Raumfigur
	9	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{93.8}{6.2}$		$I_5 P$ der Raumfigur

Tabelle 3 ($I_1 P$).

(14.3 Tristearin+85.7 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

% konstant zu- sammengesetzte Mischung	% Palmitin- säure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100.0	0.0	66.7	?
92.7	7.3	63.6 63.5	?
81.6	18.4	61.7 61.7	?
71.2	28.8	58.6 58.0	?
61.9	38.1	56.0 58.0	54.5
53.5	46.5	54.6 54.6	?

Tabelle 4 ($I_2 P$).

(37·5 Tristearin+62·5 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

0/0 konstant zusammengesetzte Mischung	0/0 Palmitin- säure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100·0	0·0	63·0	?
92·3	7·7	59·2 59·0	48·9
82·5	17·5	56·0 56·7	51·5
72·4	27·6	54·0	50·7
63·3	36·7	53·0 53·0	49·6 50
55·0	45·0	53·0 53·0	48·1

Tabelle 5 ($I_7 P$).

50 Tristearin+50 Stearinsäure+Palmitinsäure.

0/0 konstant zu- sammengesetzte Mischung	0/0 Palmitinsäure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt	0/0 konstant zu- sammengesetzte Mischung	0/0 Palmitinsäure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	61·7	—	89·2	10·8	57·0	50·0
98·0	2·0	60·0	51·0	84·7	15·3	56·0	51·5
96·1	3·9	58·8	50·7	79·3	20·7	?	50·1
96·1	3·9	58·9	50·8	79·3	20·7	?	50·3
94·3	5·7	58·8	50·7	72·4	27·6	54·0	49·9
94·3	5·7	56·9	50·4	72·4	27·6	54·4	50·2
91·7	6·3	58·0	50·3	59·5	40·5	53·0	—
91·7	8·3	57·9	50·0	49·5	50·5	52·4	—
89·2	10·8	56·8	49·9				

Tabelle 6 (I_3P).
(62·5 Tristearin+37·5 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

% Mischung	% Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	58·0	53·7
91·8	18·2	?	49·3
81·8	18·2	?	48·0
71·5	28·5	56·6	?
62·3	37·7	52	?
53·9	46·1	50·7	?

Tabelle 7 (I_4P).
(75 Tristearin+25 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

% Mischung	% Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	57·0	?
92·5	7·5	?	49·7
82·0	18·0	?	48·4
71·7	28·3	55·0	48·8
62·5	37·5	54·6	51·6
54·1	45·9	—	51·5

Tabelle 8 (I_7P).
(80 Tristearin+20 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

% Mischung	% Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	56·0	51·5 u. 51·8
98·0	2·0	?	51·8 u. 51·3
96·1	3·9	51·0	51·0
96·1	3·9	51·5	50·9
92·5	7·5	51·0	50·6
87·7	12·3	49·0(?)	49·9
87·7	12·3	49·2(?)	49·9
79·3	20·7	54·5	48·3
79·3	20·7	54·9	48·7
70·4	29·6	53·9	47·5
70·4	29·6	54·1	47·8
58·1	41·9	54·4	?
48·5	51·5	53·4	?
48·5	51·5	53·0	?

Tabelle 9 (I₅ P).

(6·3 Stearinsäure, 93·7 Tristearin)+Palmitinsäure.

°/o Mischung	°/o Palmitinsäure	I. Halt-punkt	°/o Mischung	°/o Palmitinsäure	I. Halt-punkt
100·0	0	54·0	86·9	13·1	60·0
97·5	2·5	54·0	86·9	13·1	60·3
97·5	2·5	54·1	83·3	16·7	60·0 60·4
95·2	4·8	54·0	100·0	0·0	55·1
95·2	4·8	54·2	84·2	15·8	60·0
93·0	7·0	58·5	74·7	25·3	60·0
93·0	7·0	58·8	66·1	33·9	57·5
89·9	10·1	61·0	57·2	42·8	55·9
89·9	10·1	61·4			

Tabelle 10 (III₁ T).

(10 Palmitinsäure+90 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

°/o Mischung	°/o Tristearin	I. Halt-punkt	II. Halt-punkt
100	0·0	64·9	?
89·2	10·8	63·3 63·6	?
76·9	23·1	62·7 62·5	?
64·9	35·1	61·7 61·0	49·8 49·5
54·9	45·1	59·0 59·1	50·1 50·5
46·2	53·8	57·7	?

Tabelle 11 (III₂ T).

(30 Palmitinsäure+70 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

°/o Mischung	°/o Tristearin	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	60·0 60·3	?
87·7	12·3	59·5 59·7	?
74·6	25·4	58·2 58·0	51·9 52·0
60·9	39·1	56·0	?
50·0	50·0	56·0 56·0	50·0

Tabelle 12 (III₃ T).

(50 Palmitinsäure+50 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

% Mischung	% Tristearin	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	56 56	—
87·7	12·3	55 55·4	51·0
74·6	25·4	54·0 54·6	53·0 53·2
60·9	39·1	54	52·0 51·8

Tabelle 13 (III₄ T).

(80 Palmitinsäure+20 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

% Mischung	% Tristearin	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	54·2	nicht zu beobachten
87·7	12·3	53·5 53·2	
74·6	25·4	52·0 52·3	
60·9	39·1	52·8 52·7	

Tabelle 14 (II₁ S).

(7·2 Tristearin+92·8 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

% Mischung	% Stearinsäure	I. Haltpunkt
100	0	61·0
90·9	9·1	58·8
80·4	19·6	59·2 56·0
68·5	31·5	54·9
58·3	41·7	55·2

Tabelle 15 (II₂ S).

(33·3 Tristearin+66·7 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

% Mischung	% Stearinsäure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0·0	56	—
85·6	14·4	52·0 52·8	48·7 49·0
70·9	29·1	53·5 53·7	50·5 nicht beobachtet
56·4	43·6	54·9	?
45·3	54·7	57·7	?

Tabelle 16 (II₃ S).

(40 Tristearin+60 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

% Mischung	% Stearinsäure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0·0	56	?
89·0	11	53·5 54·0	52·2 52·4
75·5	24·5	53·5 53·4	} 52·1
61·9	38·1	54·0 54·6	53·0 53·0

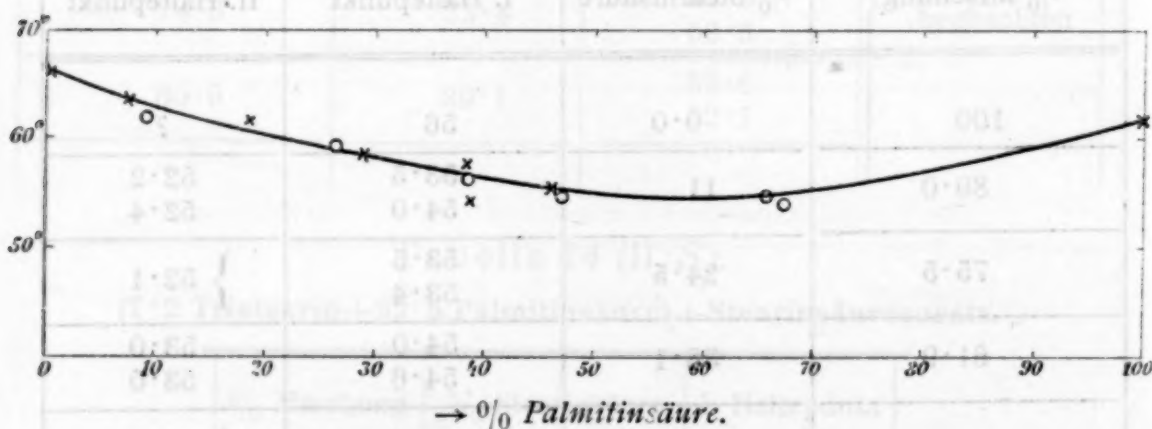
Da man aus praktischen Gründen nur bis zirka 50% Palmitinsäure kommt, wurden noch quasibinäre Systeme mit konstantem Verhältnis Palmitinsäure—Tristearin und Stearinsäurezusatz und mit konstantem Verhältnis Stearinsäure—Palmitinsäure mit steigendem Zusatz von Tristearin untersucht, und zwar die folgenden quasibinären Systeme:

Stearinsäure	=	90	} bei steigendem Zusatz von Tristearin, entsprechend dem Raumschnitt	} III ₁ , Tabelle 10 und Fig. 16
Palmitinsäure	=	10		
Stearinsäure	=	70		
Palmitinsäure	=	30		
Stearinsäure	=	50	} bei Zusatz von Stearinsäure, entsprechend dem Raumschnitt	} III ₂ , Tabelle 11 und Fig. 15
Palmitinsäure	=	50		
Stearinsäure	=	30	} bei Zusatz von Stearinsäure, entsprechend dem Raumschnitt	} III ₃ , Tabelle 12 und Fig. 14
Palmitinsäure	=	70		

sowie

Palmitinsäure	=	92·8	} bei Zusatz von Stearinsäure, entsprechend dem Raumschnitt	} II ₁ , Tabelle 14 und Fig. 10
Tristearin	=	7·2		
Palmitinsäure	=	66·7		
Tristearin	=	33·3		
Palmitinsäure	=	60	} bei Zusatz von Stearinsäure, entsprechend dem Raumschnitt	} II ₂ , Tabelle 15 und Fig. 11
Tristearin	=	40		
Palmitinsäure	=	60	} bei Zusatz von Stearinsäure, entsprechend dem Raumschnitt	} II ₃ , Tabelle 16 und Fig. 12
Tristearin	=	40		

Aus dem Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven dieser quasibinären Systeme mit denen der Systeme konstanten Verhältnisses Tristearin—Stearinsäure mit steigendem Zusatz von

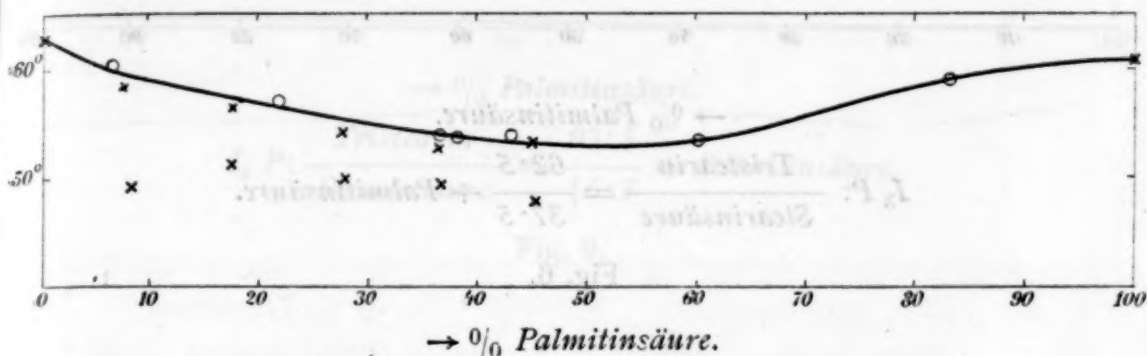


$$I_1 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{14 \cdot 3}{85 \cdot 7} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 3.

Palmitinsäure konnten die Kurven des letzteren Systems vervollständigt und kontrolliert werden. In den Fig. 3 bis 9 sind die Systeme konstanten Verhältnisses Tristearin—Stearinsäure mit Palmitinsäurezusatz dargestellt, wo die direkt erhaltenen Punkte

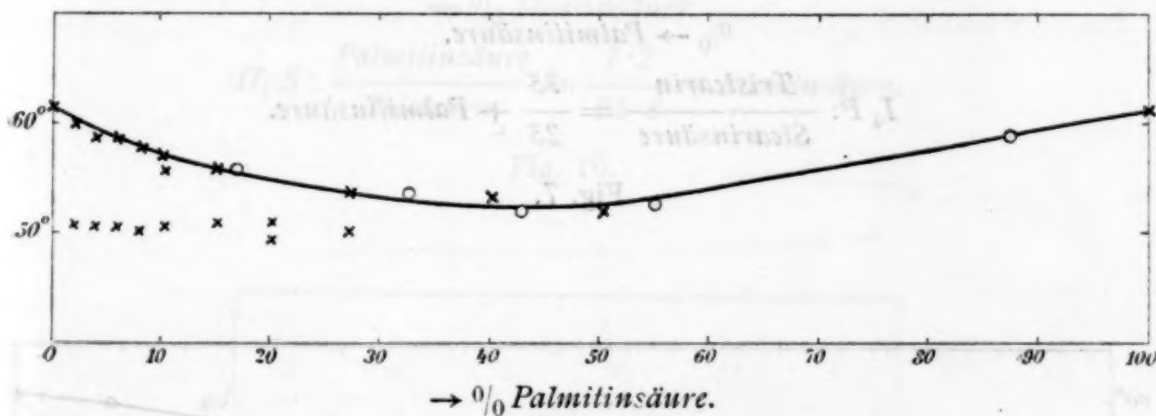
mit x, die aus dem Schnittpunkt mit den anderen quasibinären Systemen bestimmten mit o eingetragen sind. Die übrigen quasibinären Systeme, die zu diesen Ergänzungen, beziehungsweise Kontrollbestimmungen dienen, sind in den Fig. 10 bis 16 dargestellt.



$$I_2 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{37.5}{62.5} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 4.

Wie man sieht, fallen im allgemeinen beide Punktreihen gut zusammen. Die Kurven wurden so gezogen, daß den höher gelegenen Punkten die größere Wahrscheinlichkeit zugesprochen

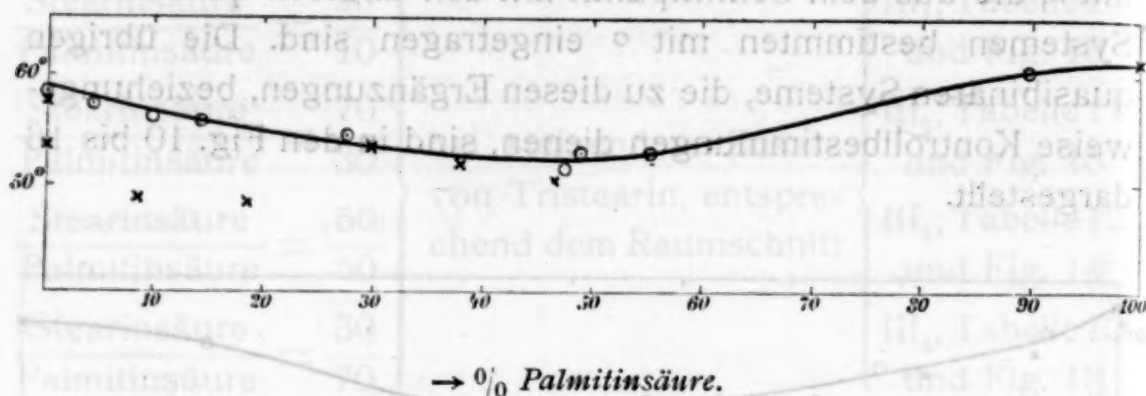


$$I_1 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 5.

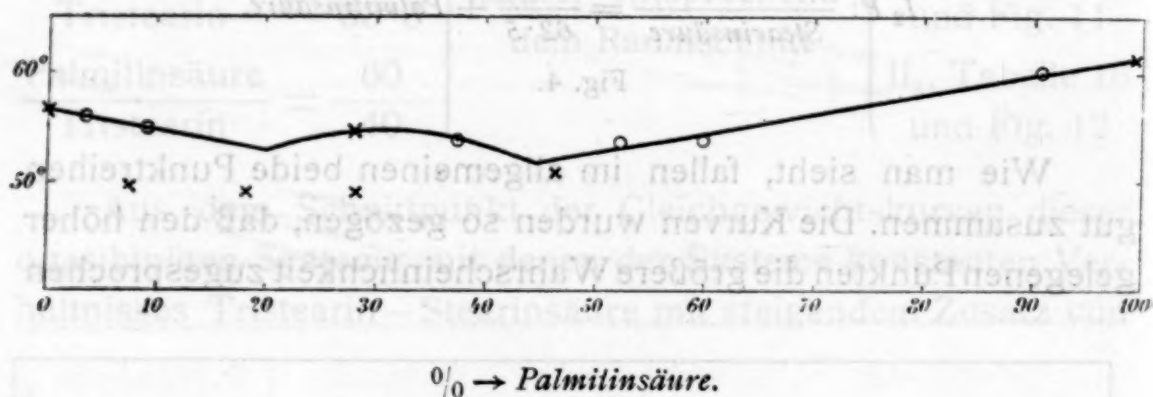
wurde, weil eben die Punkte infolge der Unterkühlung eher zu tief als zu hoch gefunden werden können.

Diskutieren wir das Versuchsmaterial an Hand der Fig. 3 bis 9, den Temperaturkonzentrationsdiagrammen der erst erwähnten quasibinären Schnitte. Die Konzentrationsverhältnisse übersieht



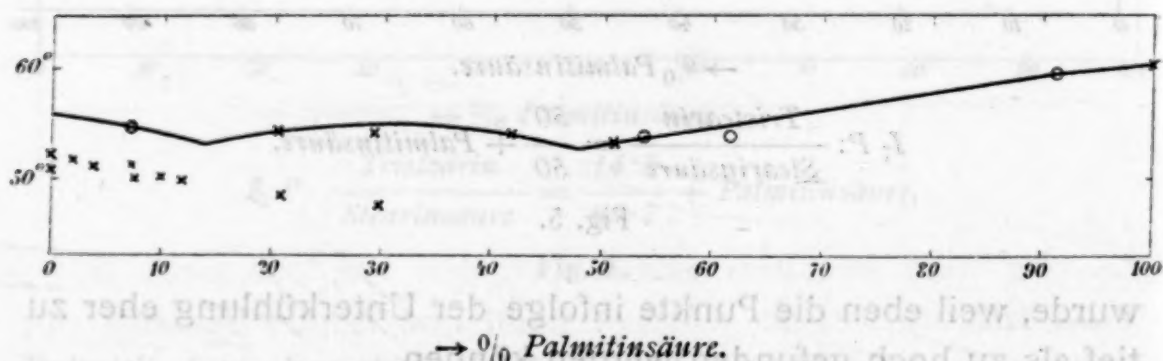
$$I_3 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{62.5}{37.5} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 6.



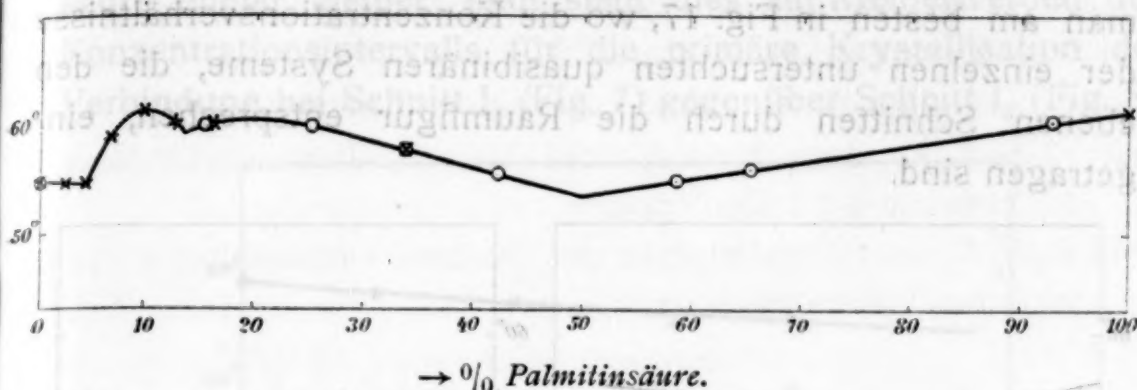
$$I_4 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{75}{25} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 7.



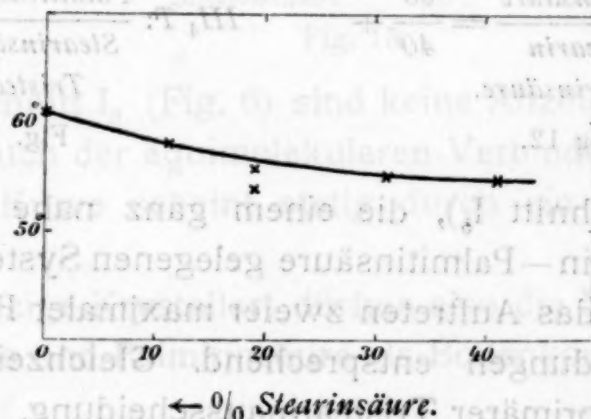
$$I_6 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 8.



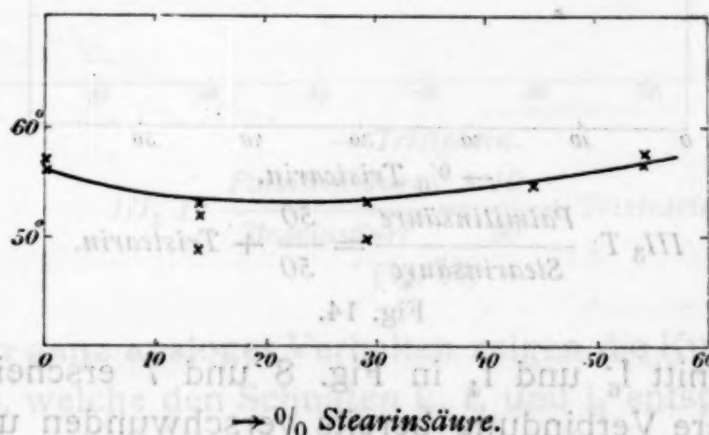
$$I_3 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{93.7}{6.3} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 9.



$$II_1 S: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{7.2}{92.8} + \text{Stearinsäure.}$$

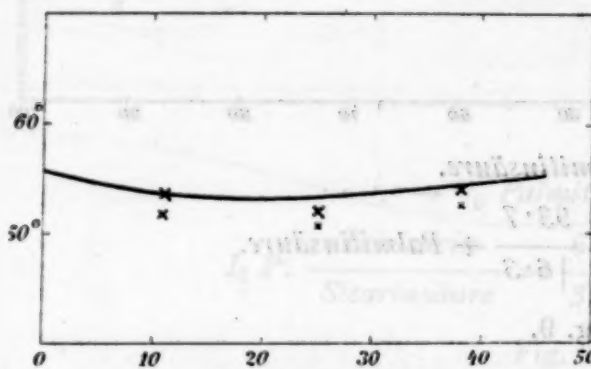
Fig. 10.



$$II_2 S: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{66.7}{33.3} + \text{Stearinsäure.}$$

Fig. 11.

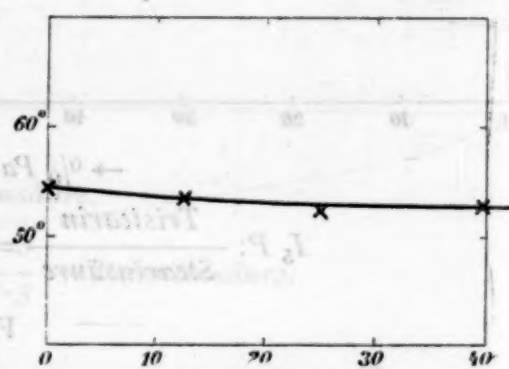
man am besten in Fig. 17, wo die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen untersuchten quasibinären Systeme, die den ebenen Schnitten durch die Raumfigur entsprechen, eingetragen sind.



→ % Stearinsäure.

$$II_3 S: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{60}{40} + \text{Stearinsäure.}$$

Fig. 12.

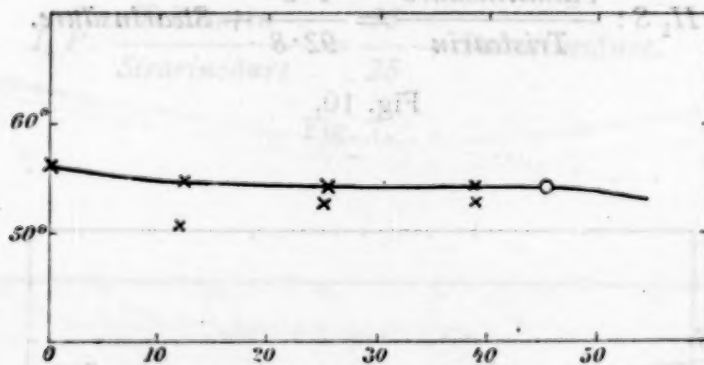


→ % Tristearin.

$$III_4 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 13.

Fig. 9 (Schnitt I_5), die einem ganz nahe dem binären System Tristearin – Palmitinsäure gelegenen System entspricht, zeigt deutlich das Auftreten zweier maximaler Punkte, beiden binären Verbindungen entsprechend. Gleichzeitig erscheint bereits ein Ast primärer Tristearinausscheidung.



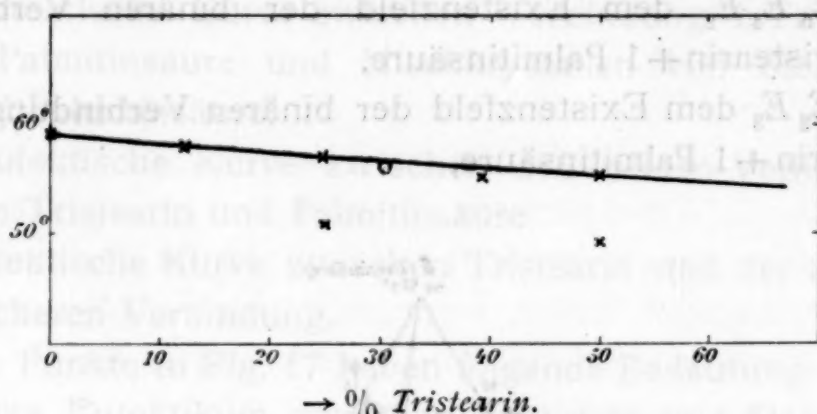
→ % Tristearin.

$$III_3 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 14.

Im Schnitt I_6 und I_4 in Fig. 8 und 7 erscheint die tristearinreichere Verbindung bereits verschwunden und nur für die äquimolare Verbindung erscheint ein Ast auf den beiden Schmelzkurven. Das Konzentrationsintervall, innerhalb dessen dieser Ast vorliegt, wird mit steigendem Gehalt an Stearin-

säure immer kleiner; man sieht dies am Kleinerwerden des Konzentrationsintervalls für die primäre Krystallisation der Verbindung bei Schnitt I_4 (Fig. 7) gegenüber Schnitt I_6 (Fig. 8).



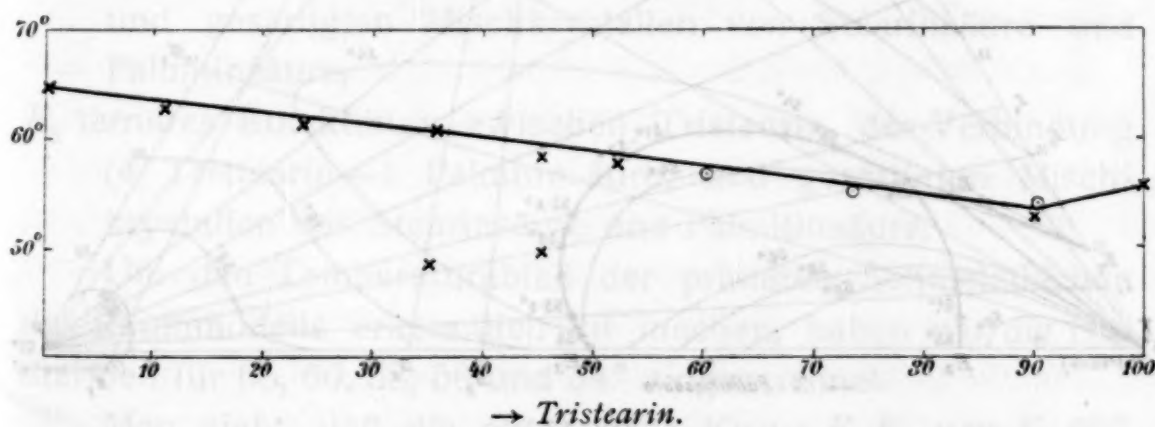
$$III_2 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{30}{70} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 15.

Bei Schnitt I_3 (Fig. 6) sind keine Anzeichen mehr für das Auftreten auch der äquimolekularen Verbindung vorhanden.

Diese Kurve scheint stetig durch ein Minimum zu verlaufen.

Als einzige Krystallart dürften also die Mischkrystalle von Stearinsäure und Palmitinsäure als Bodenkörper vorliegen.



$$III_1 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{10}{90} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 16.

Ein ganz analoges Verhalten zeigen die Kurven von Fig. 5, 4 und 3, welche den Schnitten I_7 , I_2 und I_1 entsprechen, die der Reihe nach einem immer größeren Stearinsäuregehalt entsprechen. Aus den eutektischen Schnittpunkten der Kurven der einzelnen Teilsysteme lassen sich im Konzentrationsgebiet

die Existenzfelder der einzelnen Verbindungen ohne weiteres ermitteln. So entspricht in Fig. 17:

Feld $E_1 T E_5$ dem Existenzfeld von reinem Tristearin,

Feld $T E_5 E_4 E_2$ dem Existenzfeld der binären Verbindung 4 Tristearin + 1 Palmitinsäure,

Feld $E_4 E_2 E_3$ dem Existenzfeld der binären Verbindung 1 Tristearin + 1 Palmitinsäure,

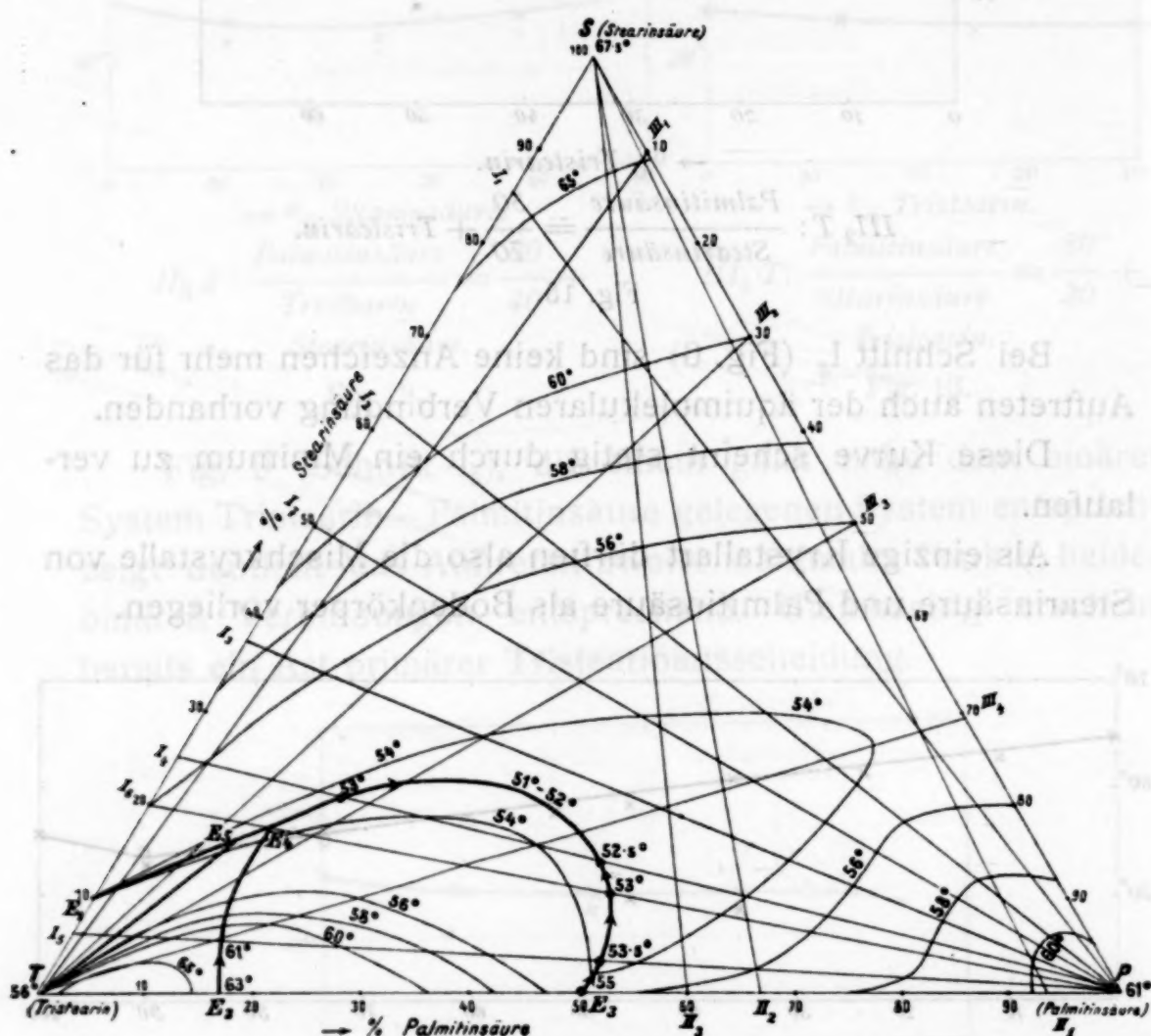


Fig. 17.

Feld $E_3 E_4 E_5 E_1 S.T$ dem Existenzfeld der Mischkristalle der beiden Fettsäuren.

Für eine Entmischung der festen Lösungen haben wir keine Anhaltspunkte auffinden können.

Die Kurven in Fig. 17 haben folgende Bedeutung:

$E_1 E_5$ eutektische Kurve zwischen Tristearin und Mischkristallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,

$E_3 E_4$ eutektische Kurve zwischen Verbindung 4 Tristearin, 1 Palmitinsäure und Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,

$E_4 E_5$ eutektische Kurve zwischen Verbindung 1 Tristearin + 1 Palmitinsäure und Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,

$E_2 E_4$ eutektische Kurve zwischen den beiden Verbindungen von Tristearin und Palmitinsäure.

$T E_5$ eutektische Kurve zwischen Tristearin und der tristearinreicheren Verbindung.

Die Punkte in Fig. 17 haben folgende Bedeutung:

E_1 binäres Eutektikum zwischen Tristearin und Stearinsäure, T Schmelzpunkt von reinem Tristearin und gleichzeitig binäres

Eutektikum zwischen Tristearin und Verbindung (1 Palmitinsäure + 4 Tristearin),

E_2 binäres Eutektikum zwischen Verbindung (1 Palmitinsäure + 4 Tristearin) und Verbindung (1 Palmitinsäure + 1 Tristearin),

E_3 binäres Eutektikum zwischen Verbindung (1 Palmitinsäure + 1 Tristearin) und Palmitinsäure,

E_4 ternäres Eutektikum zwischen beiden binären Verbindungen und gesättigten Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,

E_5 ternäres Eutektikum zwischen Tristearin, der Verbindung (4 Tristearin + 1 Palmitinsäure) und gesättigten Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Um den Temperaturabfall der primären Schmelzflächen des Raummodells erkenntlich zu machen, haben wir die Isothermen für 65, 60, 58, 56 und 54° eingezeichnet.

Man sieht, daß die eutektische Kurve $E_2 E_4$ von E_2 63° abfällt bis auf eine Temperatur von zirka 53·5°; von diesem Punkte verläuft die eutektische Kurve $E_4 E_5$ gegen Punkt E_5 bei nahe konstanter Temperatur. In diesen Punkt mündet die eutektische Kurve $E_5 E_1$, die vom binären Eutektikum E_1 aus kommt.

Andrerseits fällt die eutektische Kurve $E_4 E_3$ sowohl von E_4 als auch von E_3 ab und durchläuft ein Minimum von 51 bis 52°.

Sämtliche Mischungen werden also, nachdem sie primär eine bestimmte Krystallart abgeschieden haben, je nach dem Konzentrationsgebiet, dem ihre Zusammensetzung entspricht, in den ternären eutektischen Punkten E_5 und E_4 fest oder längs der Kurve $E_1 E_5 E_4 E_3$.

Die Temperaturen, bei denen die vollständige Erstarrung eintritt, liegen bei allen Mischungen zwischen 54 und 51°. Dies sind auch die Temperaturen, welche wir für die sekundären Haltpunkte einzelner ternären Mischungen im allgemeinen des öfteren beobachtet haben, wenngleich auch infolge der Unterkühlung verschiedentlich tiefere Temperaturen für die zweiten Haltpunkte zu beobachten sind.

Der Verlauf der primären Schmelzfläche ist mittels der einzelnen Isothermen zu übersehen.

Von reiner Stearinsäure (S) und reiner Palmitinsäure (P) fällt die primäre Schmelzfläche ab; desgleichen von der Strecke $E_3 E_2$ und $E_2 T$. Demgemäß kommt es im Innern der Raumfigur zu einem Temperaturminimum, durch das die eutektische Kurve verläuft. Einerseits ist übrigens das Temperaturminimum durch das Minimum auf der binären Schmelzkurve von Stearinsäure—Palmitinsäure, andererseits durch das Eutektikum zwischen Tristearin und Stearinsäure bedingt.

Als Resultat allgemein technischen Interesses wäre hervorzuheben, daß von gehärteten Fetten, d. s. Ölsäure und olein-freie Fette, die also dem von uns zur Untersuchung in Aussicht genommenen quaternären System entsprechen, diejenigen die höchsten Schmelzpunkte haben dürften, die dem binären System Tristearin—Palmitinsäure entsprechen, und zwar solche mit relativ geringem Palmitinsäuregehalte. Gleichzeitiger Zusatz von Stearinsäure drückt bereits den primären Erstarrungspunkt ziemlich rasch mit steigender Konzentration herab.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.

III. Mitteilung:

Versuche zur Herstellung von Zirkon-, Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen

von

R. Kremann, Josef Lorber und Rudolf Maas.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholzlegat der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.

Der Ersatz von Zinn zu Bronzen durch andere billige Materialien wird bei Herstellung von Bronzen auf thermisch-mechanischem Wege vielfach geübt und ist eine bekannte Tatsache.

Es erschien uns nun von Interesse, Versuche darüber anzustellen, ob es gelingt, durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen durch Elektrolyse wässriger Lösungen Bronzen herzustellen, in denen Zinn durch andere Metalle ersetzt ist.

Vor allem kam für uns Zirkon in Betracht, das seit der Entdeckung der großen Zirkonlager in San Paolo in Südbrasilien ein ungemein billiges Material darstellt und allenthalben als Zinnersatz (z. B. zur Emaildarstellung), als basisches Futtermaterial in der Eisenindustrie und zur Herstellung von

Zirkonstahl Verwendung findet.¹ Bezüglich des Ersatzes von Zinn in elektrolytisch aus wässerigen Lösungen abgeschiedenen Bronzen durch Aluminium müssen wir von vornherein bemerken, daß unsere Versuche keinesfalls beabsichtigten, wirklich Aluminium einzuführen. Denn es ist aus der Literatur genugsam bekannt, daß sich Aluminium weder als solches noch in Form einer Legierung abscheiden läßt, da einerseits der Lösungsdruck dieses Metalles wesentlich größer ist, sein Abscheidungsdruck und andererseits die depolarisierende Wirkung eines Metalles nicht so groß ist, daß dessen Fällbarkeit mit Aluminium gleichzeitig ermöglicht würde. Demgemäß täuschen alle Patente, welche die Herstellung von Aluminiumlegierungen im besonderen von Aluminium-Kupferlegierungen in Form galvanischer Niederschläge betreffen, einen falschen Tatbestand vor (z. B. D. R. P. 48078 von R. Falk und A. Schaag). Trotzdem in den kathodischen Abscheidungen aus als »Aluminium-bronzebäder« angepriesenen Bädern kein Aluminium erhalten werden kann, besteht doch ein Einfluß des Zusatzes von Aluminiumverbindungen. So ist der Einfluß von Zusatz von Aluminiumsalzen zu Messingbädern nicht zu verkennen, indem Aluminiumzusatz einen wärmeren, satteren Messington zur Folge hat. In kupferreichen Bädern gleicht der Niederschlag bei Zusatz von Aluminiumsalzen zum Bade fast dem Rotgold.

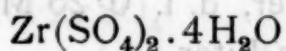
Zum Studium dieser Erscheinungen haben wir in Zinn-bronzebädern den Zinngehalt im Bade durch einen solchen an Aluminium ersetzt. Was den Ersatz von Zinn durch Antimon anlangt, so ist die Möglichkeit eines solchen ja leicht aus der gegenseitigen natürlichen Stellung beider Metalle in der Spannungsreihe vornherein zu erwarten. Auch die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Chrom ist denkbar, da ja Chrom sich bekanntlich unter bestimmten Bedingungen aus wässerigen Lösungen abscheiden läßt.

¹ Vgl. L. Weiß, Zeitschr. f. anorg. Chem., 65, 178, und Wedekind und J. J. Lewis, Chem. Ztg., 1907, 654 bis 655.

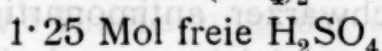
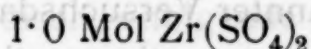
I. Versuche zur Herstellung von Zirkonbronzen.

1. Herstellung der Lösungen.

Ausgehend von 200 g Zirkonnitrat $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kahlbaum wurde dasselbe mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einer Platinschale abgeraucht. Das erhaltene Produkt wurde aus schwefelsaurer Lösung umkrystallisiert, wodurch ein neutrales Sulfat



erhalten wurde. Von diesem Salz wurde nun eine 1 molare Lösung hergestellt. Um hydrolytische Spaltung unter Abscheidung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$ hintanzuhalten, mußte gleichzeitig für einen bestimmten Gehalt an Schwefelsäure gesorgt werden. Es stellte sich, um haltbare Lösungen zu erhalten, heraus, daß eine Lösung hergestellt werden mußte, welche



enthielt. Da nach den Erfahrungen, die bei der Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen gemacht wurden, besonders alkalische Lösungen zur Erzeugung galvanischer Niederschläge sich gut eignen, beabsichtigten wir, Zirkon aus alkalischer Lösung abzuscheiden. Um die Fällung des Zirkons aus alkalischen Lösungen zu verhindern, war es notwendig, diesen Lösungen eine bestimmte Menge Weinsäure zuzugeben, da in alkalischer Lösung Zirkon mit Weinsäure leicht lösliche Komplexverbindungen bildet, wie aus der Tatsache, daß Weinsäure die Fällung von Zirkon durch Alkali verhindert,¹ hervorgeht. Wir stellten daher außer der obenerwähnten sauren Zirkonsulfatlösung noch eine:

1 molare Weinsäurelösung

und eine 6 molare Natronlauge

her und erhielten durch Mischung bestimmter Mengen dieser drei Standardlösungen eine geeignete Badflüssigkeit, indem

¹ Abegg, Handb. d. anorg. Chem., III, 2, p. 493.

zur Zirkonsulfatlösung zuerst die Weinsäurelösung und dann die Natronlauge zugegeben wurde.

2. Versuche mit alkalischen, weinsauren $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ -Bädern mit unangreifbaren Elektroden.

Es wurde folgende Badflüssigkeit hergestellt:

0·25 Mol ZrSO_4 im Liter, d. i. 0·25 Mol ZrSO_4 , d. i. 0·31 Mol Na-Sulfat

0·31 » H_2SO_4 im Liter, d. i. 0·25 Mol weinsaures Natrium

0·25 » Weinsäure im Liter

3·00 » NaOH im Liter, d. i. 1·88 Mol freies Alkali

und zwischen Platinelektroden mit einer Klemmenspannung von 12 Volt und einer Stromstärke von 0·1 Ampere auf 25 cm² elektrolysiert.

Die Badspannung betrug anfangs 3·5 Volt und stieg während der Versuchsdauer von 21 Stunden allmählich auf 4·8 Volt. Während genannter Versuchsdauer schlug sich an der Elektrode ein schwarzer antimonartiger Beschlag nieder, der sich mit dem Finger leicht wegwischen ließ und eine so geringe Menge ausmacht, daß innerhalb von 0·001 g eine Zunahme der Kathode nicht zu konstatieren war. Der Niederschlag löst sich nicht in Flußsäure (wie Zirkon es tut), auch nicht in Salzsäure, nur in Königswasser zum Teil! Aus dieser Lösung konnte durch Natronlauge kein Niederschlag gefällt werden. Der Nachweis, um welche Abscheidung es sich hier handelt, gelang uns nicht. Jedenfalls geht aus dem Versuch hervor, daß eine nennenswerte Zirkonabscheidung nicht erfolgt war. Diese Resultate änderten sich auch nicht bei einem gleichzeitigen Gehalt an Rhodankalium im Bade.

3. Versuche zur Abscheidung von Zirkonamalgam.

In Berücksichtigung der Tatsache, daß die Abscheidung von Alkalien und Erdalkalien, welch letzteren Zirkon nahesteht, in Form von Amalgam gelingt, haben wir versucht, eine Zirkonabscheidung in Form eines Amalgams aus unseren Lösungen zu erhalten, indem als Kathode statt der Platinelektrode eine Quecksilberfläche in Verwendung kam.

Das Quecksilber der Kathode befand sich in einem Gefäße nachstehender Form und betrug die aktive Quecksilberfläche 1 cm^2 .



Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

0.25 Mol	ZrSO ₄
0.25 »	weinsaures Natron
0.31 »	Na ₂ SO ₄
1.88 »	freie Natronlauge.

Als Anode kam eine Platinelektrode in Verwendung. Die Klemmenspannung betrug 12 Volt, die Badspannung 4.6 Volt, die Stromstärke auf 1 cm^2 Kathode 0.1 Ampere.

Bei Beobachtung der Verhältnisse während der Elektrolyse traten deutlich periodisch erfolgende Änderungen der Stromstärke auf, über welche Erscheinung der eine von uns bereits früher berichtet hatte.¹ Wie ausgeführt, handelt es sich hier um das Phänomen der schwingenden Wasserstoffelektrode, indem es auch in zirkonfreien Lösungen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auftritt. Die Herstellung eines Zirkonamalgams gelang uns also nicht.²

4. Versuche mit Zr OCl₂ haltigen Bädern unter Zusatz geringer Mengen von Eisen.

Während Sulfatlösungen von Zirkon als solche nicht, sondern nur bei Zusatz von Schwefelsäure haltbar sind, gelingt es leicht, haltbare Chloridlösungen des Zirkons zu erhalten. Wir stellten uns daher durch Lösen von Zirkonhydroxyd in Salzsäure und Krystallisation der Lösung ein Zirkonoxychlorid ZrOCl₂ dar, von welchem sich glatt eine lange Zeit haltbare 1 molare Lösung darstellen ließ. Zu dieser Lösung wurden nun Weinsäure und Alkali bestimmter Konzentration zugegeben und außerdem geringe Mengen von Ferrosalz.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 995 (1913).

² In Übereinstimmung mit Angaben von Coehn und Danneberg.

Becquerel hatte nämlich angegeben, daß bei Elektrolyse von eisenhaltigen Zirkonsalzlösungen sich zunächst Eisen-Zirkonlegierungen, späterhin aber reines Zirkon abscheide.

Mit solchen Lösungen wurden nun einige Versuche angestellt, deren Versuchsbedingungen aus der folgenden tabellari- schen Zusammenstellung ersichtlich sind.

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter						Kathode	Anode	Zunahme des Kupfer- voltameters	Amperestunden	Klemmenspannung
	Badflüssigkeit	ZrOCl ₂	Weinsäure	Alkali	FeCl ₂	freies Alkali					
I	80 cm	0·25	0·25	0·68	0·0025	0·18	Platin	Platin	Cu-Voltmeter nicht ein- geschaltet, Zeitdauer der Elektrolyse 16 Stunden	ca. 1·6	6 Volt
II	320 cm	0·25	0·25	0·64	0·0025	0·14	Platin	Platin	1·8475	1·56	6 Volt
									4·266	3·61	
									1·990	1·1	
III	400 cm	0·20	0·20	0·855	0·0020	0·455	Kupfer	Platin	12·21	1	6 Volt
									20·641	17·49	
									26·588	22·52	

¹ Von hier ab steigende Stromdichte.

Wie man aus Versuch I der Tabelle sieht, scheidet sich an der Kathode ein deutlich wägbarer Beschlag ab. Bei Versuch II, der mit höherer Stromdichte angestellt wurde und bei dem

gleichzeitig ein Kupfervoltameter zur Messung der Strommenge eingeschaltet war, sieht man, daß die Abscheidung in wägbaren Mengen erfolgt und man, wenn im Verlaufe des Versuches die Ausbeute abnimmt, durch Steigerung der Stromdichte die Menge der Abscheidung wieder steigern kann. Berechnet man die Stromausbeute auf Zirkon, so sieht man, daß die Ausbeute

1.

Badspannung	Stromstärke	Kathodenfläche	Stromdichte	Kathodische Abscheidung	Kathodische Stromausbeute	Bemerkung
5·8	0·1	20 cm ²	0·5	0·006	—	Niederschlag grauweiß, unlöslich in HNO ₃ , HCl, wenig in Königswasser, etwas in HF. Legiert sich beim Glühen mit Platin
3·8	0·2	20 cm ²	1·0	0·0246 0·0249 0·0004	1·8 ‰ 0·81 ‰ 0·04 ‰	
5·5	0·5	20 cm ²	2·5	0·0169	0·2 ‰	
5·0	0·5	25 cm ²	2·0	0·0123 0·0143	0·083 ‰ 0·074 ‰	

¹ Ahrens, Elektrochemie, 5, 225.

des abgeschiedenen Metalls eine ganz minimale ist. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei Versuch III, der gesteigertem Alkaligehalt entspricht.

Badzersetzungstabelle (Tabelle 2).

Versuch I.			Versuch II.		
Zeit	Titer		Zeit	Titer	
	Alkali-	Carbonat-		Alkali-	Carbonat-
0h	3·61	0·10	0h	2·82	0·15
16	2·73	0·88	6	2·10	0·97
40	2·00	4·84	21	1·37	1·35

Bemerkt soll nur noch werden, daß bei den beiden ersten Versuchen die Veränderungen im Bade durch Messung des Alkali-, beziehungsweise Carbonattiter zu verschiedenen Zeiten verfolgt wurde. Der Gang ist der gleiche wie bei den Bronzebädern höheren Alkaligehaltes, wo die Unangreifbarkeit der Kupferanode eintritt. Daß hier, wo von vornherein eine unangreifbare Platinanode in Verwendung kam, dieselbe Badzersetzung zu beobachten war, ist leicht verständlich.

Und nun zur Abscheidung des Versuches II. Dieselbe stellt ein graues, mehr oder minder metallisch glänzendes Pulver dar. Diese Abscheidung ist nun ganz merkwürdigerweise in HNO_3 und HCl nicht und nur schwer in Königswasser löslich, während sie von Flußsäure glatt gelöst wurde.

Erhitzt man das Platinblech mit der Abscheidung, so erleidet das Gesamtgewicht eine deutliche Abnahme durch Verstäubung des pulverigen Niederschlages und es tritt eine Legierung beider Metalle ein, wodurch das Platinblech gehärtet erscheint und unter dem Mikroskop eine einheitliche Krystallart, Mischkrystallbildung, aufweist.

Aus den oben erwähnten Löslichkeitsverhältnissen schöpften wir nun die Hoffnung, daß sich in der Tat Zirkon oder zum mindesten eine hochprozentige Zirkon-Eisenlegierung abgeschieden hätte. Nähere Versuche aber zeigten uns, daß sich diese Hoffnung als trügerisch erwies, indem lediglich reines Eisen abgeschieden worden war, das sich aber, was

beachtenswert erscheint, in passivem Zustand abgeschieden haben mußte, wodurch sich eine Resistenz gegen die verdünnten gewöhnlichen Mineralsäuren erklärt. Diese Erscheinung, auf die wir an anderer Stelle zurückkommen werden, erklärt Becquerel's Angaben. Derselbe hatte jedenfalls bei seinen Versuchen gleichfalls Eisen und nicht Zirkon erhalten. Da dasselbe möglicherweise infolge der Anwesenheit von Zirkon im Bade passiv war, ähnelt es in seinen Eigenschaften dem Zirkon und wurde von Becquerel daher als Zirkon angesprochen. Jedenfalls dürfte auch die minimale Spur der Abscheidung aus Sulfatbädern Eisenteilchen darstellen, die als Verunreinigung im Zirkonsulfat enthalten waren.

5. Versuche zur Abscheidung von Zirkonlegierungen.

Es ist bekannt, daß sich als solche schwer abscheidbare Metalle in Form von Legierungen zur Abscheidung zwingen lassen, weil, abgesehen vom Umstand der Bildung fester Lösungen, das leichter abscheidbare Metall für das andere als Depolarisator für die Abscheidung wirkt, auch die gegenseitige Überspannung zweier Metalle oft bei geeigneter Stromdichte eine zur gemeinsamen Abscheidung günstige Abänderung erfährt. Es sei nur auf den Umstand verwiesen, daß es gelingt, Nickel-Magnesium- und, wie später berichtet werde, auch Eisen-Magnesiumlegierungen aus wässrigen Lösungen abzuscheiden, während eine Abscheidung von Magnesium allein aus wässrigen Lösungen nicht gelingt. So haben wir versucht, aus solchen Lösungen Zirkon abzuscheiden, welche gleichzeitig Zink, Zinn, beziehungsweise Kupfer enthielten. Folgende tabellarische Wiedergabe diesbezüglicher Versuche zeigt, daß selbe resultatlos verliefen, da in keinem Falle neben den genannten drei Metallen eine Zirkonausscheidung erfolgte. (Siehe die nachfolgende Tabelle 3.)

Auf eine Beobachtung möchten wir aber zurückkommen. Bei der Zusammenstellung des Bades, das gleichzeitig Kupfer enthielt, griffen wir, da unser Vorrat an reiner Zirkonsulfatlösung erschöpft war, zum Zirkonoxychloridbad, das, wie erwähnt, einen Gehalt von 1% Eisen in bezug auf Zirkon hatte.

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter								
	Zirkonsulfat	H ₂ SO ₄	Weinsäure	Alkali	Freies Alkali	Zirkonoxychlorid	Zn SO ₄	Sn Cl ₄	Cu SO ₄
I	0·050	0·063	0·072	1·08	0·81	—	0·050	—	—
II	0·080	0·100	0·215	0·82	0·51	—	—	0·092	—
III	0·100	0·125	0·324	1·100	0·202	0·017	—	—	0·200

¹ Die relativ geringe kathodische Stromdichte war nötig, weil sonst

3.

Anode	Kathode	Zunahme des Kupfer- voltameters	Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	Kathodenfläche	Kathodische Strom- dichte	Bemerkung
Zn	Pt	20·49	12 Volt	7 Volt	0·2	16·1 cm ²	1·25	Man erhält eine pulverige schwarze Ab- scheidung; nach Zugabe von 10 g NH ₄ Cl und 1 g Zitronen- säure zum Bade schied sich ein elastischer Krystall- schwamm von reinem Zink aus
Pt	Pt	1·47	6 Volt	5 Volt	0·05	4 cm ²	1·25	Glatte und feste Ab- scheidung von metalli- schem Zinn, das sich als reines 100% Zinn erwies
Kupfer gelöst. Cu an der Anode = 3·63 g	Fe	6·333	6 Volt	3 Volt	0·06	26 cm ²	0·23	In der ersten Zeit 0·969 g rötlichviolette Abscheidung, die festhaftet; dann bräun- licher Schwamm 0·8575 g. Über die Ana- lyse der ersten Ab- scheidung siehe im Text

sofort schwammige Konsistenz der Abscheidung eintritt.

Betrachtet man nun die Kupferabscheidung aus dem Bad unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich, wie es das Photogramm Fig. 1 der Tafel zeigt, innerhalb der roten Hauptmasse helle, graue Flecken.

Als 0.6340 g des Kathodenproduktes zur Analyse in verdünnter Salpetersäure gelöst wurden, ging nur ein Teil in Lösung und es blieben schwarze Körner zurück, wie sie Photogramm Fig. 2 zeigt, und zwar 0.0304 g. Die Körner lösen sich nur glatt in Flußsäure, weshalb wir ursprünglich wie bei der Abscheidung des Versuches III der Meinung waren, daß wir elektrolytisch abgeschiedenes Zirkon in Händen hätten. Es stellte sich aber auch hier heraus, daß es sich um metallisches Eisen handelt, das unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen in passiver Form zur Abscheidung kommt. Die nun restlichen $0.6340 - 0.0304 = 0.6036$ g gaben schnellanalytisch 0.5447 g Kupfer. Da keine anderen Metalle vorlagen, dürfte der Rest Sauerstoff sein, indem das Kupfer sich

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter							Abscheidung im Kupfervoltmeter	Abnahme der Cu-Anode	Zunahme der Fe-Kathode
	CuK(CN)_2	CuSO_4	Weinsäure	KOH	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Freies Alkali	KCN			
I	—	0.116	0.412	0.83	0.116	0.246*	—	2.54 6.16	2.64 6.31	1.71 4.08
II	—	0.086	0.258	0.63	0.172	0.114	—	1.72 0.69	0.64 0.01	1.53 0.28
III	0.667	—	—	0.158	0.091	0.158	0.121	1.17 0.92	0.06 0.12	0.93 0.74

* 0.246 freie Säure.

zum großen Teil in Form von Oxydul abgeschieden hatte. Das Kathodenprodukt besteht demnach aus 86·0% Kupfer, 4·8% passivem Eisen und 9·2% Sauerstoff. Alle Versuche zur Zirkonabscheidung sind demnach ergebnislos verlaufen.

Als positive Gesichtspunkte der einschlägigen Versuche sind hervorzuheben:

1. Die Deutung der Becquerel'schen Versuche auf Grund unserer Erfahrungen und

2. die damit zusammenhängende Abscheidung von passivem Eisen unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen.

II. Versuche zur Abscheidung von Kupfer aus aluminiumhaltigen, weinsäuren oder zyankalihaltigen Bädern.

Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt.

4.

Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	Elektrodenfläche	Stromdichte	Zur Analyse eingewogen	Gefundenes Kupfer	Unlösliche Rückstände = Fe	% Cu nach Abzug von Fe
4 Volt	1 Volt	0·1	15 cm ²	0·67	0·275	0·214	0·0185	83·5
6 Volt	1·4 Volt	0·15	15 cm ²	1·0	braune, oxydierte Abscheidung			
4 Volt	0·5 Volt	0·05	15 cm ²	0·34	0·2561 ¹ 0·2028 ²	0·2463 0·185	—	96·0 91·0
4 Volt	1·8 Volt	0·08	40 cm ²	0·20	0·1614	0·1565	—	97·0

¹ Vorderseite der Gesamtabscheidung.

² Hinterseite der Gesamtabscheidung.

Die beiden ersten Versuche beziehen sich auf weinsaure Kupferbäder mit gleichzeitigem Aluminiumsulfatgehalt. Das Bad Nr. I ist ein saures Bad, das Bad Nr. II ein alkalisches Bad.

Demgemäß ist die anodische Stromausbeute beim ersten Bad eine praktisch 100prozentige, im zweiten alkalischen Bad nur sehr gering in Übereinstimmung mit unseren in der II. Mitteilung gemachten Befunden.

In Übereinstimmung mit Literaturangaben konnte ein Aluminiumgehalt in den abgeschiedenen Kathodenprodukten nicht aufgefunden werden.¹ Die kathodische Abscheidung aus dem sauren Bad ist auffallend stark oxydisch.² Im alkalischen Bad ist der Oxydulgehalt bedeutend geringer, jedoch noch ein relativ hoher. Die Rückseite ist noch stärker oxydisch. Analog zusammengesetzte Kupferbäder ohne Aluminiumzusatz geben, wie aus den Versuchen unserer II. Mitteilung hervorgeht, kathodische Kupferabscheidungen mit bedeutend geringeren Oxydgehalten. Wir glauben also zusammenfassend behaupten zu können, daß Aluminiumzusatz ceteris paribus den Oxydulgehalt der kathodischen Abscheidung erhöht. Es wäre nicht unmöglich, daß die in der Einleitung hervorgehobene eigenartige Wirkung des Aluminiumzusatzes in galvanischen Kupfer- und Messingbädern darauf beruht, daß spurenweise eine Steigerung des Oxydulgehaltes des Kathodenproduktes erfolgt, die in geringer Menge die Ursache des eigenartigen Farbtones ist.

Den gleichsinnigen Einfluß übt Aluminiumsulfatzusatz auch aus bei dem Cyankalibad Nr. III, bei dem ein auffallend hoher Oxydulgehalt zu konstatieren war, wie ein solcher ceteris paribus ohne Aluminiumsulfatzusatz in der Badflüssigkeit niemals auftritt.³

¹ cf. Einleitung.

² Der Gehalt an Oxyden (Oxydul) nimmt mit steigender Elektrolysedauer zu, indem bei Fortsetzung des Versuches nur mehr pulverige Abscheidung beobachtet wird.

³ Natürlich ist die Wirkung des Al-Zusatzes eine solche, daß das von Weinsäure nicht beanspruchte Alkali von dem vorhandenen Al zur Bildung von komplexen Ionen verbraucht wird. Auf die Verminderung des freien Alkali ist natürlich auch zum Teil die Erhöhung des Oxydulgehaltes zurückzuführen.

Auf eine Erscheinung möchten wir jedoch noch zurückkommen. Bei der Zusammenstellung des Bades I war ein etwas eisenhaltiges Aluminiumsulfat verwendet worden; bei den Bädern II und III späterhin ein eisenfreies Aluminiumsulfat. Als nun die kathodische Abscheidung zur Analyse abgewogen und in verdünnter Salpetersäure gelöst worden war, blieb, ähnlich wie bei den aus zirkonhaltigen Bädern erhaltenen kathodischen Kupferabscheidungen, ein unlöslicher Rückstand, der sich als metallisches Eisen identifizieren ließ, also in passiver Form abgeschieden wurde. Es scheint sich also hier um eine ganz allgemein auftretende Erscheinung zu handeln, daß Eisen in Lösungen beschriebener Art in einem hochpassiven Zustand abgeschieden wird. Auf die mechanische und metallographische Untersuchung der Kathodenprodukte kommen wir weiter unten zurück.

III. Versuche zur Abscheidung von Antimonbronzen.

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle 5 wiedergegeben, aus welcher neben den übrigen Versuchsbedingungen und Resultaten auch die Zusammensetzung der verwendeten Bäder ersichtlich ist.

Das Bad I dieser Versuchsreihe Tabelle 5 wurde durch Mischung in bestimmten Verhältnissen von einer 1molaren Brechweinsteinlösung mit einem zu den früheren Versuchen hergestellten alkalisch-weinsteinsäuren Kupfer-Aluminiumbad hergestellt. Ein solches Bad von der in Tabelle 5 ersichtlichen Zusammensetzung schied bei den von uns eingehaltenen Bedingungen praktisch reines Antimon in Pulverform ab. Als jedoch das Bad in bestimmten Verhältnissen mit einer Lösung von Kupfercyanür und Cyankali gemischt wurde, wurden Bäder einer Zusammensetzung, wie sie in obiger Tabelle 5 bei Versuch II und III angegeben sind, erhalten. Beide Bäder schieden neben bestimmten Mengen von Antimon größere Mengen Kupfer ab, und zwar einen größeren Kupfergehalt bei Bad III, wo der Kupfercyanürgehalt im Bad größer und gleichzeitig der Cyankaligehalt kleiner ist. Jedenfalls infolge des gleichzeitigen Gehaltes von Al im Bade sind die kathodischen Abscheidungen

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter							Klemmenspannung	Badspannung
	CuSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Weinsäure	KOH	Freies Alkali	$\text{CuK}(\text{CN})_2$	KCN		
I	0·06	0·06	0·16	0·83	0·51	—	—	0·032	4 1·8
II	0·02	0·141	0·053	0·486	0·38	0·223	0·162	0·011	6 3·0
III	0·0168	0·1155	0·0434	0·897	0·31	0·366	0·1325	0·09	6 3·0

stark oxydulhaltig. Es gelingt also unter geeigneten Versuchsbedingungen, Antimon und Kupfer aus wässriger Lösung gemeinsam niederzuschlagen. Wie jedoch aus dem mikroskopischen Befunde hervorgeht, zeigen diese gemeinsamen Abscheidungen ein wesentlich anderes Verhalten als die gemeinsamen Abscheidungen von Zinn und Kupfer, wie wir sie in unserer II. Mitteilung beschrieben haben.

Ritzhärtebestimmung und metallographische Untersuchung der kathodischen Abscheidungen aus Aluminiumsalz- und antimonsalzhaltigen Bädern.

Die Versuchsergebnisse der Ritzhärtebestimmung mit 20 g Belastung sind in folgender Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Strichbreite von aus alkalisch-weinsaurem Bade abgeschiedenen Kupfer schwankt zwischen 0·183 bis 0·116 mm

5.

Stromstärke	Elektrodenfläche	Stromdichte	Kathodenmaterial	Kathodische Zunahme	Anodische Abnahme	Kupfervoltameter	Bemerkung
0.2	40cm ²	0.5	Cu	0.84	0.1	2.78	Kathode mit schwarzem Staub bedeckt. Analyse ergab 99.62% Sb, also fast reines Antimon
0.1	40cm ²	0.15	Fe	3.39	0.05	3.13	Kathode mit blaurotem, abblätterndem Überzug bedeckt. Analyse: 84.8% Cu, 13.80% Sb, 1.4% O ₂ .
0.1	40cm ²	0.15	Fe	3.42	1.04	3.12	88.1% Cu 7.9% Sb 4.0% O ₂

Strichbreite. Man sieht, daß ein Aluminiumgehalt im Bad keinen einsinnigen Befund auf die Ritzhärte des abgeschiedenen Kupfers ausübt; eher ist ein Einfluß der übrigen Badzusammensetzung zu ersehen, indem das aus cyankaliumhaltigem Bade erhaltene Kupfer weicher ist als das aus weinsäurehaltigem Bade, obschon der Oxydulgehalt ein geringer ist. Zum gleichen Befunde führt die metallographische Untersuchung. Bei gleichem Aluminiumgehalt in den beiden verschieden zusammengesetzten Bädern und annähernd gleichem Oxydulgehalt übt das Aluminium im Bad auf das Kleingefüge des kathodisch abgeschiedenen Metalls keinen einsinnigen Einfluß aus, wie Fig. 3 und 4 der Tafel zeigen, indem beide Photogramme ganz verschiedenen Habitus aufweisen. Während das aus weinsaurem Bad erhaltene Material Fig. 3 größere Krystallite zeigt, ist das aus cyankaliumhaltigem Bad erhaltene Material (Fig. 4) ungemein feinkörnig. Es herrscht hier derselbe Einfluß des Cyankaligehaltes des Bades

Tabelle 6.

Material	Zusammensetzung			Breite in Um- drehungen	Mittelwert	in mm
	% Cu	% Sb	Differenz = O ₂			
Von Versuch III, Tabelle 4	97·0	0·0	3·0	37·5, 37·5, 35, 36·5, 35·5, 36·5, 37·5, 35·5	36·5	0·161
Von Versuch II, Tabelle 4	96·0	0·0	4·0	26·5, 27·5, 26, 28, 29, 28, 26·5, 29	27·8	0·122
Sb Nr. II, Tabelle 5	84·8	13·8	1·4	24, 25, 26, 25, 25·5, 25·5, 25, 26, 25·5, 25·5	25·3	0·111
Sb Nr. III, Tabelle 5	88·1	7·9	4·0	25, 24, 26, 26, 24, 23·5, 25	24·8	0·109

vor, wie wir ihn auch bei den Zinnbronzen feststellen konnten, was eben mit der seit langem empirisch festgestellten Tatsache in Einklang steht, daß gerade aus cyankalihaltigen Bädern erhaltene galvanische Niederschläge die besseren Eigenschaften zeigen.

Was nun die beiden durch verschiedene Antimongehalte ausgezeichneten kathodischen Abscheidungen aus antimonhaltigen Bädern anlangt, so zeigt die mikrographische Untersuchung Fig. 5 und 6 der Tafel deutlich das Auftreten zweier Gefügebestandteile. In der antimonärmeren Abscheidung erscheinen im Gesichtsfeld zwischen groben, roten Kupferkrystallen feine Äderchen von grauem Antimon (Fig. 5). Bei steigendem Antimongehalt der kathodischen Abscheidung (Versuch II, Tabelle 5) verbreiten sich diese merklich und die Kupferkrystalle nehmen im Gesichtsfeld eine geringere Oberfläche ein (Fig. 6). Aus diesen metallographischen Befunden geht hervor, daß bei gleichzeitiger Abscheidung von Antimon und Kupfer die Neigung zur Bildung von festen Lösungen eine geringere

ist als *ceteris paribus* bei der gleichzeitigen Abscheidung von Zinn und Kupfer, wo das Auftreten von Zinnkrystallen nur in vereinzeltten Fällen beobachtet wurde. Ob natürlich ganz reines Kupfer und ganz reines Antimon oder aber kupferreiche, beziehungsweise antimonreiche Mischkrystalle vorliegen, ist a priori nicht zu entscheiden.

Diese Möglichkeit ist nicht von vornherein von der Hand zu weisen, da nach A. Baikow¹ bei Aufnahme des Zustandsdiagramms von Antimon-Kupferlegierungen im Konzentrationsintervall 0 bis 30 und 90 bis 100% Antimon keine eutektischen Haltpunkte auftreten, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kupferreichen, beziehungsweise antimonreichen Mischkrystallen im genannten Konzentrationsintervall gegeben ist.

Für die Mischkrystallbildung würde auch der Befund der Ritzhärtebestimmung sprechen, indem die Werte der Strichbreite gerade an der unteren Grenze der bei Kupfer beobachteten Härte liegen und trotz dem Vorliegen verschiedener Gefügebestandteile auf der geritzten Fläche ziemlich gleiche Werte ergaben.

IV. Versuche zur Abscheidung von Chromlegierungen, im besonderen von Chrom-Kupferlegierungen.

Es ist bekannt, daß die Abscheidung von metallischem Chrom aus den wässerigen Lösungen von Chromsalzen gelingt, wenn man genügend hohe Stromdichten anwendet. Solche erscheinen aber im allgemeinen nicht günstig bei der gleichzeitigen Abscheidung eines zweiten Metalls. Wir haben daher versucht, mit einer dem Salzer'schen D. R. P. 225769 entsprechenden Lösung zunächst metallisches Chrom abzuscheiden. Es kamen Lösungen zur Verwendung, die 44 g frischgefälltes Chromhydroxyd, 26 g CrO_3 und 24 g Chromsulfat in 200 g Wasser gelöst enthielten.

Während bei einer Stromdichte von zirka 2 Ampere pro Quadratdezimeter mit einer Stromausbeute von nur zirka 1% metallisches Chrom in Form haarfeiner Nadeln erhalten werden

¹ Veröff. d. Wegbauinst. Kais. Alexander I., Petersburg 1902.

Tabelle 6.

Material	Zusammensetzung			Breite in Um- drehungen	Mittelwert	in mm
	% Cu	% Sb	Differenz = O ₂			
Von Versuch III, Tabelle 4	97·0	0·0	3·0	37·5, 37·5, 35, 36·5, 35·5, 36·5, 37·5, 35·5	36·5	0·161
Von Versuch II, Tabelle 4	96·0	0·0	4·0	26·5, 27·5, 26, 28, 29, 28, 26·5, 29	27·8	0·122
Sb Nr. II, Tabelle 5	84·8	13·8	1·4	24, 25, 26, 25, 25·5, 25·5, 25, 26, 25·5, 25·5	25·3	0·111
Sb Nr. III, Tabelle 5	88·1	7·9	4·0	25, 24, 26, 26, 24, 23·5, 25	24·8	0·109

vor, wie wir ihn auch bei den Zinnbronzen feststellen konnten, was eben mit der seit langem empirisch festgestellten Tatsache in Einklang steht, daß gerade aus cyankalihaltigen Bädern erhaltene galvanische Niederschläge die besseren Eigenschaften zeigen.

Was nun die beiden durch verschiedene Antimongehalte ausgezeichneten kathodischen Abscheidungen aus antimonhaltigen Bädern anlangt, so zeigt die mikrographische Untersuchung Fig. 5 und 6 der Tafel deutlich das Auftreten zweier Gefügebestandteile. In der antimonärmeren Abscheidung erscheinen im Gesichtsfeld zwischen groben, roten Kupferkrystallen feine Äderchen von grauem Antimon (Fig. 5). Bei steigendem Antimongehalt der kathodischen Abscheidung (Versuch II, Tabelle 5) verbreiten sich diese merklich und die Kupferkrystalle nehmen im Gesichtsfeld eine geringere Oberfläche ein (Fig. 6). Aus diesen metallographischen Befunden geht hervor, daß bei gleichzeitiger Abscheidung von Antimon und Kupfer die Neigung zur Bildung von festen Lösungen eine geringere

ist als *ceteris paribus* bei der gleichzeitigen Abscheidung von Zinn und Kupfer, wo das Auftreten von Zinnkrystallen nur in vereinzeltten Fällen beobachtet wurde. Ob natürlich ganz reines Kupfer und ganz reines Antimon oder aber kupferreiche, beziehungsweise antimonreiche Mischkrystalle vorliegen, ist *a priori* nicht zu entscheiden.

Diese Möglichkeit ist nicht von vornherein von der Hand zu weisen, da nach A. Baikow¹ bei Aufnahme des Zustandsdiagramms von Antimon-Kupferlegierungen im Konzentrationsintervall 0 bis 30 und 90 bis 100% Antimon keine eutektischen Haltpunkte auftreten, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kupferreichen, beziehungsweise antimonreichen Mischkrystallen im genannten Konzentrationsintervall gegeben ist.

Für die Mischkrystallbildung würde auch der Befund der Ritzhärtebestimmung sprechen, indem die Werte der Strichbreite gerade an der unteren Grenze der bei Kupfer beobachteten Härte liegen und trotz dem Vorliegen verschiedener Gefügebestandteile auf der geritzten Fläche ziemlich gleiche Werte ergaben.

IV. Versuche zur Abscheidung von Chromlegierungen, im besonderen von Chrom-Kupferlegierungen.

Es ist bekannt, daß die Abscheidung von metallischem Chrom aus den wässerigen Lösungen von Chromsalzen gelingt, wenn man genügend hohe Stromdichten anwendet. Solche erscheinen aber im allgemeinen nicht günstig bei der gleichzeitigen Abscheidung eines zweiten Metalls. Wir haben daher versucht, mit einer dem Salzer'schen D. R. P. 225769 entsprechenden Lösung zunächst metallisches Chrom abzuscheiden. Es kamen Lösungen zur Verwendung, die 44 g frischgefälltes Chromhydroxyd, 26 g CrO_3 und 24 g Chromosulfat in 200 g Wasser gelöst enthielten.

Während bei einer Stromdichte von zirka 2 Ampere pro Quadratdezimeter mit einer Stromausbeute von nur zirka 1% metallisches Chrom in Form haarfeiner Nadeln erhalten werden

¹ Veröff. d. Wegbauinst. Kais. Alexander I., Petersburg 1902.

konnte, erhielten wir bei Steigerung der Stromdichte auf 3 Ampere bereits oxydische Abscheidung an der Kathode.

Als gleichzeitig in einem solchen Bade Nickel enthalten war — wir dachten an gleichzeitige Abscheidung beider Metalle —, konnten bei einer Stromdichte von zirka $\frac{1}{2}$ Ampere keine, bei einer Stromdichte von zirka 3 Ampere minimale Mengen von Krystallen an der Kathode abgeschieden werden.

Beschäftigt mit der Abscheidung von Kupfer und dessen Legierungen aus alkalisch-weinsäuren Lösungen, versuchten wir nun zu sehen, ob die Abscheidung von Chrom aus alkalisch-weinsäuren Lösungen gelingt, eventuell in Form einer Legierung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfat im Bade. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Chromsulfat solange mit Kalilauge versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben aufgelöst hatte. Zu dieser Lösung wurde eine alkalische Weinsäurelösung, beziehungsweise eine alkalisch-weinsäure Kupfersulfatlösung in bestimmtem Verhältnis gemischt. Badzusammensetzung und Versuchsergebnisse der einschlägigen Versuche gibt in Auswahl folgende Tabelle wieder:

Badzusammensetzung Mol im Liter				Badspannung	Strom-		Bemerkung
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Weinsäure	Alkali	CuSO_4		stärke	dichte	
0·174	0·25	0·85	0·00	3 Volt	0·5	1·5	Keine Abscheidung
0·130	0·194	0·65	0·22	1·5 Volt	0·1	0·3	Geringe blätterige Abscheidung, be- stehend aus: 95·83% Cu + 2·22% Cr

Wie man sieht, gelingt die Chromabscheidung aus weinsäuren alkalischen Lösungen unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer im Bade erhält man — und zwar mit relativ geringer Strom-

ausbeute — eine blätterige Kupferabscheidung, die wohl 2·22% Chrom enthält. Da die Abscheidung aber stets ziemlich stark oxydulhaltig ist, entsprechend 2·20% O₂, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Chrom nicht als Metall, sondern in Form von Hydroxyd abgeschieden wurde und im abgeschiedenen Kathodenmaterial als solches eingeschlossen ist. Dies machen auch die metallographischen Untersuchungen wahrscheinlich, indem im Schliff kein metallisches Chrom zu sehen ist. Denn die Bildung fester Lösungen oder Verbindungen ist nach dem von Hindrichs aufgenommenen Zustandsdiagramm ausgeschlossen, aus dem hervorgeht, daß Chrom und Kupfer in festem Zustande keine festen Lösungen oder Verbindungen bilden, ja selbst in flüssigem Zustande beide Metalle eine Mischungslücke aufweisen.¹

Dieses Verhalten von Kupfer und Chrom machen es auch verständlich, daß Kupfer für die Abscheidung von Chrom keinesfalls als Depolarisator wirkt, d. h. die Chromabscheidung erleichtert.

¹ Hindrichs, Zeitschr. f. anorg. Chem., 59, 422.

Kremann, R., J. Lorber und R. Maas:

Elektrolytische Abscheidung von Legierungen.

Fig. 1

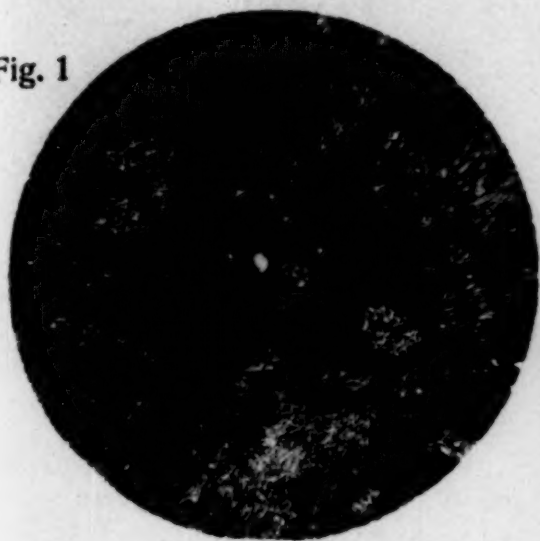


Fig. 2

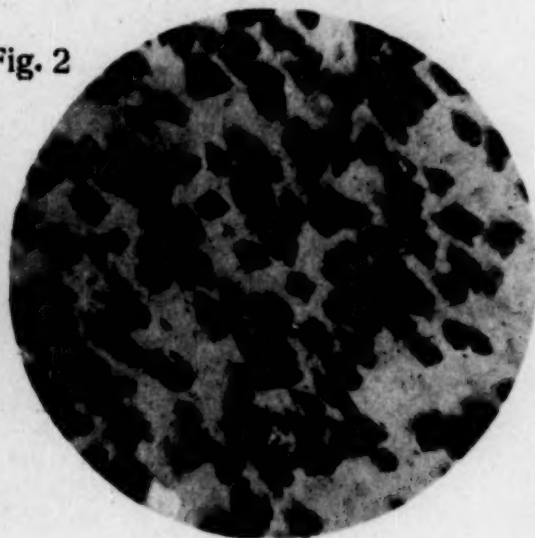


Fig. 3

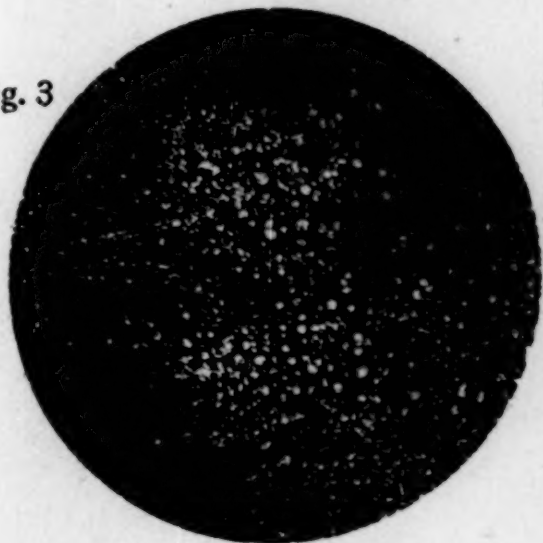


Fig. 4



Fig. 5

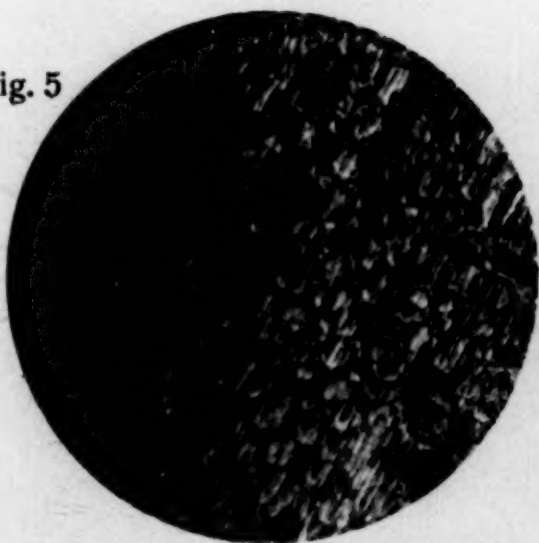


Fig. 6



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Monatshefte für Chemie, Bd. XXXV, 1914.